

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WALESKA DA SILVA BARBOSA

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS FASES DO
CLÍNQUER NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS
CIMENTÍCIAS

CURITIBA

2019

WALESKA DA SILVA BARBOSA

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS FASES DO
CLÍNQUER NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS
CIMENTÍCIAS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella.

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B238i Barbosa, Waleska da Silva
Influência das características físico-químicas das fases do
clínquer no comportamento reológico de pastas cimentícias [recurso
eletrônico] / Waleska da Silva Barbosa – Curitiba, 2019.

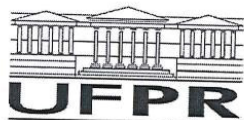
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
(PIPE).

Orientador: Kleber Franke Portella

1. Cimento. 2. Hidratação do cimento. 3. Reologia. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Portella, Kleber Franke. III.
Título.

CDD: 666.94

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **WALESKA DA SILVA BARBOSA** intitulada: **Influência das Características Físico-Químicas das Fases do Clínquer no Comportamento Reológico de Pastas Cimentícias**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Abril de 2019.

KLEBER FRANKE PORTELLA
Presidente da Banca Examinadora

FERNANDO WYPYCH
Avaliador Interno (UFPR)

ANA PAULA KIRCHHEIM
Avaliador Externo (UFRGS)

RILTON ALVES DE FREITAS
Avaliador Externo (UFPR)

PHILIRPE JEAN PAUL GLEIZE
Avaliador Externo (UFSC)

Dedico esta tese ao meu companheiro Rafael Faraco Benthien, às minhas
filhas Maria Luíza e Rosa Maria, e a Mara Cláudia Faraco Benthien.
Aos meus pais “*in memoriam*”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, ao meu orientador Dr. Kleber Franke Portella por ter aceito o desafio, e, assim, ter possibilitado a realização desta tese.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Votorantim Cimentos que disponibilizou a estrutura física para a execução dos experimentos. Em especial à Dra. Silvia Regina Soares da Silva Vieira, pelo apoio integral o trabalho, assim como a Viviane Meneghin Magalhães, a Jéssica Borba, a Ana Carolina Dal Moro. Também agradeço a todos os demais colegas do laboratório do Centro Técnico da Votorantim Cimentos.

Ao laboratório Lame, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Lactec, pela disponibilidade do reômetro rotacional, em especial ao apoio fornecido pela amiga Betina Lepretti Medeiros e Jeferson Luiz Bronholo, bem como aos demais colaboradores do laboratório.

Ao professor Dr. Fernando Wypych pelo direcionamento no estágio inicial do trabalho, o qual foi decisivo para o resultado final da tese. Serei sempre grata!

Ao professor Dr. Rilton Alves de Freitas pelo apoio nas análises reológicas e possibilitar a oportunidade de trabalho em conjunto. Obrigada!

Ao laboratório BioPol do departamento de química da UFPR, em especial a Mariana Mazetto.

Ao Luciano Gobbo e ao Eduardo Macaiba da Panalytical pelo empréstimo do porta amostra para as análises de difração de raios X no estado à fresco, bem como pela doação dos filmes de poliamida (kapton).

Ao Renan D'Paula Ramalho pelas discussões sobre os resultados, pelo apoio e amizade.

Aos amigos-irmãos Eliane Betânia Carvalho Costa e Eiji Fukui, que, além da amizade de longa data, estão sempre juntos profissionalmente, obrigada pelo companheirismo durante este processo.

Também agradeço aos colegas de pós-graduação e aos professores das disciplinas que cursei neste período de doutorado.

Agradeço em especial à minha família, Rafael, Maria Luíza, Rosa Maria, Mara e Thayana Barbosa pela compreensão, pelo apoio e encorajamento.

“As rosas da resistência nascem no asfalto. A gente recebe rosas, mas vamos estar com o punho cerrado falando de nossa existência contra os mandos e desmandos que afetam nossas vidas”

Marielle Franco

RESUMO

A qualidade do cimento Portland depende de uma série de etapas do processo fabril, entre elas estão as matérias primas empregadas, as condições de homogeneização e moagem, a sinterização, o combustível utilizado na queima e a velocidade do resfriamento. Alterações nessas etapas podem promover diferenças como: proporção entre as fases do clínquer, tamanho dos grãos, contorno dos grãos, presença de polimorfo entre outros aspectos, que afetam a cinética de hidratação e o comportamento reológico. Assim sendo, optou-se por eliminar as variáveis inerentes do processo de produção a partir da síntese das quatro principais fases do clínquer: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), e $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Foram então elaborados quatro sistemas de formulações: o monofásico, apenas a fase pura; o bifásico, interação entre fase e gipsita, a qual controla a hidratação do C_3A ; o trifásico, aluminatos (C_3A e C_4AF) com a gipsita; e, por fim, o polifásico, todas as quatro fases do clínquer e a gipsita, sendo as formulações semelhantes aos cimentos industriais. Nas análises de caracterização física das fases e das formulações foram avaliadas a distribuição granulométrica, a área superficial específica (ASE) e a densidades. Foram calculadas a área superficial volumétrica de sólidos (ASV), a porosidade e a distância de separação entre partículas (IPS). Quanto às análises de caracterização química foram empregadas a difração de raios X, a perda ao fogo e a fluorescência de raios X. As análises de hidratação das pastas foram realizadas a calorimetria isotérmica e a difração de raios X. Para avaliar o comportamento reológico foi empregado o ensaio de fluxo cisalhante, sendo realizado o ensaio de fluxo após a mistura até um período de 150 min. Empregou-se o modelo matemático de Bingham para o tratamento dos dados reológicos. A partir das análises de hidratação e reológica foi possível entender a interação entre cada fase e a gipsita, assim como identificar a influência física e química das composições no comportamento reológico no decorrer do tempo. As características físicas como ASE, ASV e IPS apresentaram maior influência no comportamento reológico até 90 min. A medida que aumenta a ASE e a ASV a tensão de escoamento também aumenta, assim como a viscosidade plástica. O aumento do IPS promove diminuição na viscosidade e na tensão de escoamento. Foi possível verificar a influência das fases C_3S e $\text{C}_3\text{A}/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no resultado de tensão de escoamento. A tensão de escoamento e a resistência ao fluxo calculada apresentaram boas correlações em função do tempo, assim como a viscosidade plástica.

Palavras-Chave: Hidratação do cimento. Reologia. Fases do clínquer. Cimento.

ABSTRACT

The quality of Portland cement depends on a number of production process steps, among them are the raw materials used, the homogenization and milling conditions, the sintering, the fuel used in the burning and the speed of the cooling. Alterations in these steps may promote differences such as: ratio between clinker phases, grain size, grain boundary, presence of polymorph, among others, affecting hydration kinetics and rheological behavior. Therefore, it was decided to eliminate the inherent variables of the production process, from the synthesis of the four main phases of the clinker: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), and $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Four formulation systems were then prepared: pure phase only; the interaction between phase and gypsum; the aluminates (C_3A and C_4AF) with the gypsum; and finally to polyphasic systems, all four phases of clinker and gypsum, with compositions similar to industrial cements. For the analyzes of the physical characterization of the phases and the formulations, the granulometric distribution, the specific surface area (ASE) and the densities were evaluated. The volumetric surface area of solids (ASV), as well as porosity and separation distance between particles (IPS) were calculated. As for the chemical characterization analyzes, X-ray diffraction, the loss on ignition and X-ray fluorescence were used. In the hydration analysis of cement pastes were carried out experiments isothermal calorimetry and X-ray diffraction. To evaluate the rheological behavior, the shear flow test and the flux assay were performed immediately after the mixture until a period of 150 min. The mathematical model of Bingham was used for the treatment of the rheological data. From the analysis of hydration and rheology it was possible to understand the interaction between each phase and gypsum, as well as to identify the physical and chemical influence of the compositions on the rheological behavior over time. Physical characteristics such as SSA, VAS and IPS showed greater influence on rheological behavior up to 90 min. As the SSA and VAS increase the yield stress also increases, as does the plastic viscosity. The increase in IPS promotes a decrease in viscosity and yield stress. It was possible to verify the influence of the C_3S and $\text{C}_3\text{A}/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phases on the yield stress result. The yield stress and flow resistance showed good correlations with time and the with plastic viscosity.

Keywords: Cement Hydration. Rheology. Phases of the clinker. Cement.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	TRANSFORMAÇÕES DA FARINHA DURANTE O AQUECIMENTO GRADUAL PARA A PRODUÇÃO DO CLÍNQUER.....	10
FIGURA 2 -	MICROESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO CLÍNQUER, IMAGEM OBTIDA POR MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AMPLIAÇÃO DE 400 VEZES.....	12
FIGURA 3 -	FAIXAS DE TEMPERATURAS PARA CADA POLIMORFO DO C_3S	15
FIGURA 4 -	PADRÕES DIFRATOMÉTRICOS DE RAIOS X DO C_3S E DA ALITA PARA OS POLIMORFOS TRICLÍNICO (T_1 , T_2 , T_3), MONOCLÍNICO ($M1$, $M3$) E ROMBOÉDRICO (R).....	15
FIGURA 5 -	FAIXAS DE TEMPERATURAS PARA CADA POLIMORFO DO C_2S	17
FIGURA 6 -	PICOS CARACTERÍSTICOS NA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, POLIMORFOS DO C_2S : $C_2S-\gamma$, $C_2S-\beta$ E $C_2S-\alpha$	18
FIGURA 7 -	REAÇÕES QUÍMICAS POSSÍVEIS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO C_3A	19
FIGURA 8	INFLUÊNCIA DOS TEORES DE Na_2O NA ESTRUTURA CRISTALINA DO C_3A	20
FIGURA 9 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O PICO PRINCIPAL DO C_3A	20
FIGURA 10 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA C_4AF , ORTORRÔMBICO.....	21
FIGURA 11 -	EXEMPLO DE CURVA DO FLUXO DE CALOR GERADO DURANTE A EVOLUÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND A PARTIR DO CALORIMETRO ISOTÉRMICO.....	25
FIGURA 12 -	EXEMPLOS DE CURVAS DE FLUXO DE CALOR PARA DISTINTOS TEORES DE GIPSITA.....	26
FIGURA 13 -	TEORIA DA DISSOLUÇÃO DA ALITA PARA O PERÍODO DE INDUÇÃO.....	29
FIGURA 14 -	DIFRATOMETROS SOBREPOSTOS PARA ACOMPANHAR A HIDRATAÇÃO DO C_3A ORTORRÔMBICO E GIPSITA, ANÁLISE QUALITATIVA.....	34
FIGURA 15 -	PROCESSO DE TRATAMENTO DE DADOS: A) INTENSIDADE E ÁREA DE FORMAÇÃO DA FASE; B) NORMALIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA ÁREA.....	35
FIGURA 16 -	ACOMPANHAMENTO DA HIDRATAÇÃO PELA TÉCNICA DE DRX, APRESENTANDO OS RESULTADOS NORMALIZADOS PELA ÁREA DO PICO PRINCIPAL DE CADA FASE, SEJA POR DISSOLUÇÃO OU FORMAÇÃO DE FASE.....	35
FIGURA 17 -	MODELO DE FLUXO ENTRE PLACAS PARALELAS.....	37
FIGURA 18 -	PERFIS DE CURVAS DE FLUXO CARACTERÍSTICOS DOS COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS INDEPENDENTES DO TEMPO.	39

FIGURA 19 -	PERFIS DE CURVAS DE VISCOSIDADE PARA MATERIAIS DEPENDENTES DO TEMPO SOB CISALHAMENTO CONSTANTE (A) E EM REPOUSO (B).....	40
FIGURA 20 -	CURVAS DE FLUXO CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS TIXOTRÓPICOS E REOPÉXICOS.....	41
FIGURA 21 -	CURVAS DE FLUXO CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	43
FIGURA 22 -	DESENHO ESQUEMÁTICO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS DE CIMENTO.....	46
FIGURA 23 -	A AÇÃO DA ÁGUA NA ESTRUTURA GRANULAR DA PASTA DE CIMENTO PARA O DISTANCIAMENTO ENTRE PARTÍCULAS COM INTUITO DE POSSIBILITAR O FLUXO.....	47
FIGURA 24 -	EMPACOTAMENTO DE PARTICULAS: A) E B) MONODISPERSÕES, C) POLIDISPERSÃO FORMADA A PARTIR DE DUAS MONODISPERSÕES, D) POLIDISPERÇÃO.....	47
FIGURA 25 -	FLUXOGRAMA DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS.....	54
FIGURA 26 -	IMAGENS ILUSTRATIVAS DOS MATERIAIS EM DUAS ETAPAS DA CONFEÇÃO DOS NÓDULOS, NO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO, A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DE SEUS SAIS PRECURSORES.....	57
FIGURA 27 -	FORNOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DE OBTENÇÃO DO CLÍNQUER.....	59
FIGURA 28 -	DETALHAMENTO DA RAMPA DE AQUECIMENTO PARA AS FASES C ₃ S E C ₂ S.....	60
FIGURA 29 -	DETALHAMENTO DA RAMPA DE AQUECIMENTO PARA AS FASES C ₃ A E C ₄ AF E ALITA.....	61
FIGURA 30 -	ETAPAS DE RESFRIAMENTO COM FLUXO DE AR PARA A ALITA E O C ₃ S E RESFRIAMENTO NO DESSECADOR PARA TODAS AS AMOTRAS.....	62
FIGURA 31 -	ETAPAS DE ARMAZENAMENTO: A) ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS EM SACOS PLÁSTICOS E RECIPIENTE COM SÍLICA; B) ARMAZENAMENTO DOS RECIPIENTES PLÁSTICOS EM ESTUFA A 40 °C ATÉ A UTILIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	63
FIGURA 32 -	PROCEDIMENTO DE MISTURA E DO EXPERIMENTO DE FLUXO CISALHANTE.....	72
FIGURA 33 -	OBTENÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO DA PRÉ- HOMOGENEIZAÇÃO ($\tau_{0_{ace}}$) E A TENSÃO DE ESCOAMENTO DA PASTA HOMOGENEIZADA ($\tau_{0_{desac}} = \tau_0$).....	74

FIGURA 34 - GEOMETRIA DE PLACAS PARALELAS COM SUPERFÍCIE RUGOSA E VARIAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA ALTURA (H) E RAIOS (R).....	75
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE CARBONATO DE CÁLCIO.....	77
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	78
FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE SILÍCIO....	78
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE FERRO....	79
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	79
FIGURA 40 - DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DAS FASES OBTIDAS POR SÍNTESE E GIPSITA.....	81
FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS ACUMULADAS PARA 6 CIMENTOS COMERCIAIS.....	82
FIGURA 42 - DIFERENÇA ENTRE O VALOR TEÓRICO DE ÓXIDOS PARA CADA FASE EM RELAÇÃO AO RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX.....	84
FIGURA 43 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PRODUTO DE SÍNTESE DO C_3S ..	87
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMA DA ESTRUTURA TRICLÍNICA DO C_3S	88
FIGURA 45 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O C_3S TRICLÍNICO (NA COR ROSA) NO INTERVALO ANGULAR DE 29° A 33° E 51° A 52° E DO CAO (NA COR VERDE).....	89
FIGURA 46 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PRODUTO DE SÍNTESE DO C_2S ..	90
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C_2S PARA OS PICOS DE MAIOR REPRESENTAÇÃO DO POLIMORFO β (BETA).....	91
FIGURA 48 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C_2S COM ESTRUTURA MONOCLÍNICA (β) PARA O INTERVALO ANGULAR DE 28° A 38° (2θ).....	91
FIGURA 49 - RESULTADO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO NA SÍNTESE DO C_3A CÚBICO.....	93
FIGURA 50 - RESULTADO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA C_4AF OBTIDA POR SÍNTESE.....	94
FIGURA 51 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA A COMPOSIÇÃO CRISTALINA DA ALITA COM AS IMPUREZAS CAO E $CA(OH)_2$	96
FIGURA 52 - DIFRATOGRAMAS PARA A ESTRUTURA MONOCLÍNICA E TRICLÍNICA DA ALITA, NO INTERVALO ANGULAR DE 29° A 33° E 51° A 52°.....	97
FIGURA 53 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: A) DA ALITA (VERMELHO); B) DO C_3S (AZUL); C) ESTRUTURAS DE C_3S	98

FIGURA 54 -	DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS PARA OS SISTEMAS MONOFÁSICO E O BIFÁSICO.....	103
FIGURA 55 -	DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS PARA OS SISTEMAS TRIFÁSICOS E POLIFÁSICOS.....	104
FIGURA 56 -	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: A) COMPARATIVO ENTRE AS DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS; B) INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS COMPOSIÇÕES EM RELAÇÃO AO IPS.....	106
FIGURA 57 -	COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS, EM MASSA E VOLUME.....	107
FIGURA 58 -	COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS EM MASSA E VOLUME.....	108
FIGURA 59 -	CURVA ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA A ALITA COM E SEM GIPSITA.....	110
FIGURA 60 -	CURVA ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA A C ₂ S COM E SEM GIPSITA.....	112
FIGURA 61 -	DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ALITA: A) ALITA_M E B) ALITA_B.....	113
FIGURA 62 -	CURVAS CALORIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C ₃ A E DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO POR DRX DA FORMULAÇÃO C ₃ A_B3.....	116
FIGURA 63 -	CURVAS ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C ₄ AF E DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO POR DRX DA FORMULAÇÃO C ₄ AF_B3.....	118
FIGURA 64 -	RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE HIDRATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE GIPSITA, AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C ₃ A E C ₄ AF.....	119
FIGURA 65 -	CURVAS ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C ₃ A_C ₄ AF_T1 A C ₃ A_C ₄ AF_T3.....	121
FIGURA 66 -	DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO DAS AMOSTRAS C ₃ A_C ₄ AF_T1 E C ₃ A_C ₄ AF_T3.....	122
FIGURA 67 -	CURVAS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA PARA AS AMOSTRAS DE CLÍNQUER COM ADIÇÃO DE TRÊS GRANULOMETRIAS DE GIPSITA DISTINTAS.....	124
FIGURA 68 -	CURVAS DE CALORIMETRIA ISOTERMICA PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS.....	126
FIGURA 69 -	INFLUÊNCIAS DAS FASES NA CURVA DE FLUXO DE CALOR: A) PERÍODO DE ACELERAÇÃO, ESTÁGIO III; B) PERÍODO DE DESACELERAÇÃO, ESTÁGIOS IV E V.....	128
FIGURA 70 -	INFLUÊNCIAS DA GIPSITA NAS AMOSTRAS ALITA_M E ALITA_B EM RELAÇÃO AO COMPORTAMENTO REOLÓGICO, EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) 8 MINUTOS; B) 40 MIN; C) 1 HORA E 30 MINUTOS....	130

FIGURA 71 -	ALTERAÇÃO DO COMPOSTAMENTO REOLÓGICO EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) C_2S_B E B) C_3A_B3	132
FIGURA 72 -	COMPORTAMENTO REOLÓGICO PARA OS SISTEMAS COM FERROALUMINATO: A) C_4AF_B3 ; B) $C_3A_C_4AF_T1$; C) $C_3A_C_4AF_T2$; D) $C_3A_C_4AF_T3$	134
FIGURA 73 -	CURVAS DE FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS: A) 10 MIN; B) 90 MIN; E C) 150 MIN.....	136
FIGURA 74 -	TENSÕES DE CISALHAMENTO OBTIDAS PELO MODELO DE BINGHAM PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	141
FIGURA 75 -	TENSÕES DE CISALHAMENTO NA CURVA DE ACELERAÇÃO OBTIDAS A PARTIR DA CURVA DE FLUXO ACENDENTE EM RELAÇÃO À RESISTÊNCIA AO FLUXO PARA A HOMOGENEIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA EFETIVA (ÁREA DE HISTERESE).....	144
FIGURA 76 -	RESISTÊNCIA AO FLUXO, R_{fph} , R_{fc} E R_{fe} COM OS PARÂMENTROS REOLÓGICOS PELO MODELO DE BINGHAM: A) VISCOSIDADE PLÁSTICA; B) TENSÃO DE ESCOAMENTO.....	145
FIGURA 77 -	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO ENTRE AS REPECITÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) TENSÃO DE ESCOAMENTO (BINGHAM); B) RESISTÊNCIA AO FLUXO - R_{fc} ; C) TENSÃO DE ESCOAMENTO NA CURVA ACENDENTE; D) RESISTÊNCIA AO FLUXO - R_{fph}	145
FIGURA 78 -	TENSÃO DE ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: A) IPS; B) ASE; C) P_{0F} E; ASV.....	146
FIGURA 79 -	INFLUÊNCIA NA VISCOSIDADE EM RELÇÃO À: A) TENSÃO DE ESCOAMENTO E; B) TEMPO.....	147
FIGURA 80 -	RELAÇÃO ENTRE A TENSÃO DE ESCOAMENTO: A) TEOR DE ALITA; B) RAZÃO ENTRE $C_3A/CASO_4.2H_2O$	148

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	AS PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER.....	7
TABELA 2 -	DIFERENTES PROCESSOS DE SÍNTESES ADOTADOS PARA C ₃ S E ALITA.....	16
TABELA 3 -	TRABALHOS ENTRE 2000 E 2019 EMPREGANDO FLUXO CISALHANTE EM PASTAS CIMENTÍCIAS.....	45
TABELA 4 -	PORCENTAGEM EM MASSA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS COMPOSIÇÕES PARA A PRODUÇÃO DAS FASES.....	55
TABELA 5 -	RELAÇÃO DE ÁGUA/SÓLIDO PARA A PRODUÇÃO DOS NÓDULOS, QUANTIDADE DE NÓDULOS PARA CADA CÁPSULA DE PLATINA.....	58
TABELA 6 -	NÚMEROS DE QUEIMA E BATELADAS PARA CADA FASE, A TEMPERATURA MÁXIMA EMPREGADA NA SINTERIZAÇÃO E A TEMPERATURA DO FORNO NA RETIRADA DA AMOSTRA.....	59
TABELA 7 -	RESFRIAMENTO E MOAGEM EMPREGADOS APÓS A PRIMEIRA QUEIMA DE CADA FASE E RESFRIAMENTO E MOAGEM ADOTADOS DEPOIS DA SEGUNDA QUEIMA, QUANDO NECESSÁRIA.....	62
TABELA 8 -	VALORES DAS MASSAS ESPECÍFICAS PARA AS FASES.....	65
TABELA 9 -	COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS DAS PASTAS CIMENTÍCIAS.....	66
TABELA 10 -	COMPOSIÇÕES TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS.....	67
TABELA 11 -	INTENSIDADE DOS PICOS DE REFERÊNCIAS UTILIZADO NO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA MENSURAR A HIDRATAÇÃO <i>IN SITU</i> ATRAVÉS DO MÉTODO DRX.....	71
TABELA 12 -	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX DOS MATERIAIS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO NÓDULO CIMENTÍCIO.....	77
TABELA 13 -	RESULTADO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR BLAINE E MASSA ESPECÍFICA.....	83
TABELA 14 -	RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX.....	83
TABELA 15 -	RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DAS FASES QUÍMICAS DA PASTA CIMENTÍCIA, POR DRX.....	85
TABELA 16 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DOS RESULTADOS INDIVIDUAIS DE CADA FASE E GIPSITA – MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS, PORCENTAGEM EM RELAÇÃO À MASSA.....	99

TABELA 17 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DOS RESULTADOS INDIVIDUAIS DE CADA FASE E GIPSITA – TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS, PORCENTAGEM EM RELAÇÃO À MASSA.....	100
TABELA 18 -	COEFICIENTES DAS FASES PRESENTES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	101
TABELA 19 -	RESULTADOS DE $ASE_{COMP.}$, $\rho_{COMP.}$, ASV, VS, P _{0F} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS.....	105
TABELA 20 -	RESULTADOS DE $ASE_{COMP.}$, $\rho_{COMP.}$, ASV, VS, P _{0F} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES TRIFÁSICAS.....	107
TABELA 21 -	RESULTADOS DE $ASE_{COMP.}$, $\rho_{COMP.}$, ASV, VS, P _{0F} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES POLIFÁSICAS.....	108
TABELA 22 -	RESULTADOS DOS PARAMENTROS REOLÓGICOS DAS COMPOSIÇÕES POLIFÁSICAS.....	142
TABELA 23 –	RESULTADOS DOS PARAMENTROS REOLÓGICOS DAS COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS, BIFÁSICAS E TRIFÁSICAS.	150

LISTA DE SÍMBOLOS

γ - deformação

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

F - força

A - área

τ - tensão de cisalhamento

τ_{\max} - tensão de cisalhamento máxima

η - viscosidade aparente

μ - viscosidade plástica

v - velocidade

τ_0 - tensão de escoamento

τ_{0_ace} - tensão de escoamento ascendente, obtida na curva de fluxo de aceleração, máxima tensão antes do início ao fluxo

τ_{0_desce} - tensão de escoamento descendente, obtida na curva de fluxo de desaceleração pelo modelo de Bingham

η_r - viscosidade relativa

η_s - viscosidade aparente da suspensão medida

η_c - viscosidade da fase contínua, solução de poros ou fase líquida

V_{sm} - máxima fração volumétrica

V_s - volume de sólidos

P_f - máximo fator de empacotamento

P_{of} - fração de poros do sistema

ρ - densidade específica das partículas

$R_{f_{ph}}$ - resistência ao fluxo para a homogeneização

R_{fc} - resistência ao fluxo característica

R_{fe} - resistência ao fluxo efetiva

ABREVIATÓES

A - Al_2O_3

AFm - $\text{C}_4\text{A}\dot{\text{S}}\text{H}_{12}$ / $\text{C}_4\text{A}\dot{\text{S}}\text{H}_{14}$ / $\text{C}_4\text{A}\dot{\text{S}}\text{H}_{16}$ ou monosulfoaluminato

AFt - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ou etringita,

ASE - Área superficial específica

ASV - Área superficial volumétrica

CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidróxido de cálcio ou portlandita,

C-S-H - $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, silicato de cálcio hidratado

C₂S - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, silicato bicálcico, ou belita

C₃S - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, silicato tricálcico ou alita

C₃A - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, aluminato tricálcico, ou aluminato

C₃(AF)H₆ - $\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou hidrogranada

C₄AF - $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ferroaluminato ou ferrita

DRX - Difratação de raios X

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

F - Fe_2O_3

FRX - Fluorescência de raios X

H - H_2O

IPS - Distância de separação entre partículas

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

S - SiO_2

$\bar{\text{S}}$ - SO_4^{-2}

SNIC - Sindicato Nacional da Industria de Cimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	1
1.2 OBJETIVO	4
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 PRODUÇÃO DO CIMENTO: DA MATÉRIA PRIMA AO CIMENTO PORTLAND.....	6
2.1.1 <i>Métodos de análise durante a produção do cimento</i>	11
2.2 SÍNTESE DAS FASES DO CLÍNQUER.....	14
2.2.1 C_3S	14
2.2.2 C_2S	16
2.2.3 C_3A	18
2.2.4 C_4AF	21
2.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	22
2.3.1 <i>Período de indução</i>	27
2.3.2 <i>Período Após a Indução</i>	30
2.3.3 <i>Hidratação das outras fases do clínquer – C_2S, C_3A e C_4AF</i>	31
2.3.4 <i>DRX na hidratação do cimento</i>	33
2.4 REOLOGIA.....	36
2.4.1 <i>Comportamentos reológicos</i>	37
2.4.1.1 <i>Comportamentos independentes do tempo</i>	38
2.4.1.2 <i>Dependentes do tempo</i>	39
2.4.1.3 <i>Curvas de fluxo em pasta cimentícias</i>	42
2.4.2 <i>Propriedades físicas na pasta de cimento</i>	46
2.4.3 <i>Propriedades químicas na pasta de cimento</i>	50
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	53
3.1 MATÉRIAS PRIMAS.....	54
3.1.1 <i>Fluorescência de raios X, FRX</i>	55
3.1.2 <i>Difração de raios X, DRX</i>	55
3.1.3 <i>Finura</i>	56

3.2 SÍNTESE DAS FASES.....	56
3.2.1 <i>Confecção dos nódulos</i>	57
3.2.2 <i>Procedimento de Sinterização</i>	58
3.2.3 <i>Resfriamento, moagem e armazenamento</i>	60
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES OBTIDAS NA SÍNTESE E GIPSITA.....	63
3.3.1 <i>Distribuição Granulométrica</i>	64
3.3.2 <i>Área Superficial Específica</i>	64
3.3.3 <i>Massa específica</i>	64
3.4 ELABORAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	65
3.5 AVALIAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	67
3.5.1 <i>Caracterização Físico-química das Composições</i>	67
3.5.2 <i>Cinética de Hidratação</i>	69
3.5.2.1 <i>Calorimetria</i>	69
3.5.2.2 <i>Difração de raios X na pasta de cimento</i>	70
3.5.2.3 <i>Comportamento Reológico</i>	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE	76
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FASES DO CLÍNQUER E DA GIPSITA	80
4.2.1 C_3S	86
4.2.2 C_2S	90
4.2.3 C_3A	92
4.2.4 C_4AF	94
4.2.5 <i>Alita</i>	95
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES.....	98
4.4 CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	109
4.4.1 <i>Monofásicas, Bifásicas e Trifásicas</i>	109
4.4.2 <i>Composições Polifásicas</i>	124
4.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS COMPOSIÇÕES	128
4.5.1 <i>Resultados dos experimentos de fluxo cisalhante</i>	129
4.5.2 <i>Análise dos parâmetros reológicos: viscosidade plástica e tensão de escoamento</i>	140

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RESUMO DA INVESTIGAÇÃO	152
5.1 QUANTO AOS MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE	152
5.2 AS FASES DO CLINQUER OBTIDAS POR SÍNTESE E A GIPSITA	152
5.3 COM RELAÇÃO À CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES.....	153
5.4 A CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	154
5.5 O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS.....	156
6. CONCLUSÕES.....	159
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	162
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE.....	175
APÊNDICE 1.....	176
APÊNDICE 2.....	186
APÊNDICE 3.....	189
APÊNDICE 4.....	193
APÊNDICE 5.....	197
APÊNDICE 6.....	204
APÊNDICE 7.....	211

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O Clínquer é um produto polifásico obtido a partir do calcário e da argila, e o principal componente empregado na fabricação do Cimento Portland, este último, amplamente utilizado na construção civil, em aplicações como concreto, pré-moldados de concreto, argamassas de revestimento e assentamento, argamassas colantes, entre outros.

O cimento geralmente apresenta elevado valor agregado quando comparado aos demais insumos utilizados em conjunto, por exemplo, britas e areias artificiais ou naturais. Isso ocorre porque ele possui a propriedade ligante, que se inicia quando em contato com água, transformando as espécies químicas e alterando a consistência em função do tempo, desde um estágio fluído até se tornar sólido.

A produção mundial anual do cimento Portland é elevada, cerca de 4 bilhões de toneladas (BOURTSALAS et al., 2018, p. 8). Entre os países que produzem cimento, segundo o SNIC (2013, p. 33), a China possui a maior produção, aproximadamente 56%. Em segundo lugar está a Índia, com 7,04%. Os Estados Unidos, Irã, Brasil, Turquia e o Vietnã com valores entre 1,66 a 1,93% da produção mundial.

O clínquer é composto principalmente pelas fases silicato tricálcico (C_3S), entre 50 a 70%, o silicato bicálcico (C_2S), de 15 a 30%, o aluminato tricálcico (C_3A), em teores de 5 a 10%, e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), que varia entre 5 a 15% (TAYLOR, 1990, p. 1-2).

Nos processos industriais, são muitas as variáveis que influenciam na qualidade final do clínquer e na quantidade de cada fase, tais como: composição química da matéria prima utilizada na preparação da farinha; a moagem da farinha que determina o tamanho das partículas, as quais influenciam no tempo de queima; a homogeneização da farinha que facilita a eficiência e a estabilidade durante a sinterização; e os elementos incorporados no clínquer devido aos combustíveis utilizados, que alteram a termodinâmica durante a queima (SORRENTINO, 2011, p. 616-623). Tendo em vistas estas variáveis, os autores

(PLOWMAN; CABRERA, 1984; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012; KIRCHHEIM et al., 2018; OUZIA; SCRIVENER, 2019), muitas vezes, optam por estudar as fases puras, obtidas por síntese, na perspectiva de melhor compreender a cinética de hidratação, reconhecendo que a hidratação de cada fase apresenta cinética diferenciada.

A adição da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um fator muito importante na hidratação do cimento, sendo ela introduzida na etapa de moagem do clínquer. Sem a gipsita, o cimento em contato com a água perde rapidamente a trabalhabilidade e pode ocorrer o endurecimento (CARMINI et al. 2011, p. 4122). Tal fato ocorre devido à hidratação do C_3A , que ocasiona a formação de plaquetas de aluminato de cálcio hidratado. Assim, a gipsita controla a hidratação do C_3A e a cinética de hidratação dos materiais cimentícios (MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012; DANNER et al., 2016; KIRCHHEIM et al., 2018).

O C_4AF nas primeiras idades, assim como o C_3A , também é alterado pela presença da gipsita, e a cinética de hidratação é mais lenta do que a do C_3A (PLOWMAN; CABRERA, 1984, p. 245-247).

Existem dois aspectos da gipsita contida nos cimentos que interferem na hidratação: 1º) a finura da gipsita, cuja maior finura acelera as reações de hidratação e aumenta a resistência ao fluxo nas primeiras horas da pasta de cimento (BARBOSA, et al., 2018, p. 304-310); 2º) o teor de gipsita empregado, pois em baixos teores acelera a hidratação do C_3A e reduz a hidratação da fase C_3S , por falta de espaço para formação dos hidratos, e em elevados teores pode retardar a hidratação, em ambos os casos a resistência no estado endurecido é prejudicada (JUILLAND, 2009, p. 7-9).

O C_3S é a fase que está presente em maior quantidade nos cimentos e, sob um teor da gipsita adequado, conduz às reações de hidratação, como apresentado por trabalhos dedicados exclusivamente a esta fase (JUILLAND, 2009; JUILLAND et al. 2010; KUMAR et al., 2012; THOMAS, 2012; NICOLEAU et al., 2018; OUZIA; SCRIVENER, 2019).

O C_2S é a fase que apresenta pouca atividade na hidratação até 28 dias (TAYLOR, 1999, p. 1-2).

A diferença de solubilidade entre as fases silicatos pode ser a responsável pela baixa atividade do C_2S nas primeiras idades de hidratação (SCRIVENER; NONAT, 2011 p. 653).

As avaliações reológicas realizadas juntamente com os experimentos de hidratação podem auxiliar na compreensão dos fenômenos que ocorrem nas primeiras horas da pasta cimentícia. Isto porque a reologia depende das propriedades e das substâncias contidas nos materiais. Os aspectos físicos e químicos estão, assim, correlacionados.

De modo geral, os estudos reológicos com pastas cimentícias avaliam a interação do cimento com o aditivo superplastificante (FERRARIS et al.; 2001; NEHDI; RAHMAN, 2004; VIKAN et al., 2007; NEHDI; MARTINI, 2009; YAHIA, 2014; DAMINELI et al., 2016; NG; JUSTNES, 2016; STEFANCIC et al., 2017; ROBERT et al., 2018; FEYS; ASGHARI, 2019), muitas vezes ocorre a avaliação conjunta com outras propriedades, tais como eficiência de mistura (YANG; JENNINGS, 1995; HAN; FERRON, 2016) e concentração de sólidos na pasta (DAMINELI et al., 2016; STEFANCIC et al., 2017).

Análises de cinética de hidratação juntamente com a reológica são pouco exploradas pelos autores. Quando empregada alguma análise, na maioria dos casos, é a calorimetria (VIKAN et al., 2007; BETIOLI et al., 2012; NG; JUSTNES, 2016; STEFANCIC et al., 2017; COLOMBO et al., 2017), mas podem ser ainda encontrados análises de potencial Zeta (BELLOTTO, 2013; ZHANG et al., 2018;) e de difração de raios X na pasta de cimento fresca (BARBOSA et al., 2018).

Poucas pesquisas correlacionam a influência da composição do clínquer no comportamento reológico de pastas cimentícias sem a adição de superplastificantes (BENTZ et al., 2014; VANCE et al., 2015; KALETA; GRZESZCZYK, 2015; BARBOSA et al., 2018), sendo ainda mais raro encontrar trabalhos que estudem a reologia das pastas isoladamente.

Pastas contendo apenas C_3S ou alita foram analisadas reologicamente e geraram contribuições, contudo, ainda a novos horizontes de trabalhos em relação à esta fase (MANSOUTRE et al., 1999; NACHBAUR et al., 2001; HODNE; SAASEN, 2003).

O conhecimento sobre comportamento reológico de suspensões cimentícias pode auxiliar na compreensão dos fenômenos nas primeiras horas

(até 3 horas), principalmente em relação à cinética de hidratação, à indicação da mistura adequada, ao teor de água apropriado, à composição dos cimentos e às características nas condições de aplicação.

A análise das fases do cimento em relação ao comportamento reológico ainda foi pouco explorada, o que torna imprescindíveis mais estudos neste campo. Neste contexto, o presente trabalho tem como originalidade a realização da síntese das quatro principais fases do clínquer, a influência físico-química destas fases na cinética de hidratação e no comportamento reológico. Assim, o trabalho contempla tanto as fases isoladamente, como a interação de cada fase com a gipsita, e outras composições de pastas cimentícias semelhantes a cimentos comerciais.

1.2 OBJETIVO

O objetivo desta tese é avaliar a influência das características físico-químicas das fases do clínquer produzidas em laboratório na hidratação e no comportamento reológico de pastas cimentícias.

Objetivos Secundários

1. Obter procedimentos de síntese para as quatro principais fases do clínquer, sendo elas o C_3S , o C_2S , o C_3A e o C_4AF ;
2. Elaborar as composições dos sistemas com fase pura (monofásica), com cada fase do clínquer e a gipsita (bifásicos), sistemas com o C_3A , o C_4AF e gipsita (trifásicos) e, por último, todas as fases juntamente com a gipsita (polifásicos);
3. Compreender o processo de hidratação das fases puras e das composições polifásicas a partir do emprego das técnicas de calorimetria isotérmica, difratometria de raios X e curvas de fluxo;
4. Encontrar correlações entre o comportamento reológico das composições frente às características químicas, físicas e o processo de hidratação.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

No primeiro capítulo, denominado introdução, pretende contextualizar o trabalho e fornecer uma justificativa, ressaltando a importância do tema, bem como apresentando o objetivo e as etapas realizadas na tese.

No segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica dividida em quatro partes: 1º) uma rápida apresentação da produção do cimento, abrangendo a matéria prima até o produto final; 2º) os fatores que influenciam na síntese das fases do clínquer; 3º) a hidratação do cimento Portland e das fases do clínquer individualmente; e por último, 4º) o comportamento reológico de suspensões cimentícias.

No terceiro capítulo é exibido o programa experimental, o qual contempla as matérias primas utilizadas na síntese, o processo de síntese das fases, a elaboração das composições e os procedimentos experimentais para analisar a cinética de hidratação e para o comportamento reológico.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões seguindo a mesma sequência do procedimento experimental. No último capítulo são apresentadas as conclusões parciais e finais, seguidas pelo item de sugestões de temas a fim de dar continuidade a esta pesquisa.

Posteriormente são apresentadas as referências bibliográficas e Apêndices com todos os experimentos e repetições realizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para compreensão dos processos de sínteses das principais fases do cimento é interessante entender, primeiramente, como o clínquer é produzido, quais fatores que interferem em sua produção e quais são as análises de caracterização utilizadas. Assim, o presente texto inicia-se com uma compacta revisão bibliográfica relacionada à produção do cimento.

No embasamento teórico em relação a sínteses das fases foram apresentados os polimorfos de cada fase, faixas de temperatura e substituições de elementos recorrentes, seja devido ao próprio processo de produção, ou para aumentar a estabilidade das fases, ou ainda, para diminuir a temperatura durante a queima.

Sobre a hidratação do cimento e o comportamento reológico são apresentadas literaturas relevantes e atuais referentes ao cimento multifásico e pesquisas dedicadas às fases puras. Entretanto, no campo de reologia do cimento, é nítida a escassez de trabalhos que não utilizassem aditivos, tais como superplastificantes, poliméricos entre outros, bem como trabalhos relacionados as fases puras.

A partir deste capítulo foi possível contrapor os resultados obtidos e apresentar os avanços da presente pesquisa.

2.1 PRODUÇÃO DO CIMENTO: DA MATÉRIA PRIMA AO CIMENTO PORTLAND

A principal matéria prima do clínquer é o calcário (carbonato de cálcio), sendo necessário que a composição química deste insumo apresente faixas específicas dos óxidos constituintes (CHATTERJEE, 2011, p. 625). Dessa forma, o carbonato de cálcio precisa ter teores específicos de óxido de alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Quando esses teores são inferiores ao necessário, utiliza-se a adição de argila, ou o uso de corretivos como o minério de ferro, a areia e a bauxita, a fim de atender parâmetros mineralógicos e químicos da farinha.

O óxido de magnésio (MgO) pode estar presente na matéria prima advindas do carbonato e/ou do argilomineral, e sua presença colabora para a formação do clínquer e suas propriedades. Isso se dá porque ele diminui a viscosidade da fase líquida na etapa de sinterização e possibilita que ela seja formada a uma temperatura menor (ALTUN, 1999, p. 1847)¹. Valores superiores a 3% podem diminuir a queimabilidade, aumentar o teor de cal livre (CaO) no clínquer e diminuir a resistência do cimento (LIU; LI, 2005, p. 1685).

A qualidade das matérias primas disponíveis e suas caracterizações fazem parte de um passo importante na produção do clínquer. Após tal etapa é realizada a dosagem da farinha, a fim de obter um material com a composição química necessária, e, posteriormente, a moagem da farinha.

A moagem da farinha, por sua vez, proporciona aumento na finura e acelera as reações de sinterização, enquanto a homogeneização, etapa seguinte, diminui a variabilidade e, conseqüentemente, promove maior estabilidade e eficiência de energia na queima (SORRENTINO, 2011, p. 618).

No forno, a farinha passa por um processo de sinterização para a obtenção do clínquer. Esse processo também é conhecido como clinquerização e é nessa etapa que vão ser formadas as principais fases do clínquer, as quais são: C₃S ou alita (silicato tricálcico), C₂S ou belita (silicato bicálcico), C₃A ou aluminato (aluminato tricálcico) e o C₄AF ou ferrita (ferroaluminato tetracálcico). As siglas de abreviação e as proporções em mol das fases do clínquer encontram-se detalhadas na Tabela 1.

TABELA 1 - AS PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER E SUA COMPOSIÇÃO MÉDIA MOLAR.

Fases do clínquer	CaO = C	SiO₂ = S	Al₂O₃ = A	Fe₂O₃ = F	Final
C₃S ou alita	3	1	-	-	3CaO.SiO ₂
C₂S ou belita	2	1	-	-	2CaO.SiO ₂
C₃A ou aluminato	3	-	1	-	3CaO. Al ₂ O ₃
C₄AF ou ferrita	4	-	1	1	4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃

FONTE: O Autor (2019).

¹ Existem diversos estudos de materiais alternativos para utilização na matéria prima da farinha, cuja origem pode ser da própria construção civil, ou de outros processos industriais com o reaproveitamento de resíduos. Alguns exemplos nesta direção são: a utilização de lama vermelha (TSAKIRIDIS et al. 2004); cinza de silício-aluminosos derivados da combustão de carvão betuminoso da produção de energia elétrica (TSAKIRIDIS et al. 2016); rejeitos de minério de ferro (VIEIRA et al., 2003; LUO et al. 2016;); rejeitos de produção de aço inox (IACOBESCU et al., 2016); concreto de demolição (DILIBERTO et al., 2017).

O C_3S é obtido a partir da interação entre o carbonato de cálcio e o óxido de silício em elevadas temperaturas (Taylor, 1990, p. 8). Primeiro ocorre a descarbonatação do $CaCO_3$, gerando a liberação do CO_2 e, posteriormente, a ligação de três moléculas de CaO com uma de SiO_2 , resultando no Ca_3SiO_5 . A temperatura e o tempo de sinterização influenciam na estabilidade da fase e, por conseguinte, na presença de polimorfos.

A denominação de C_3S é válida apenas quando se trabalha com sínteses de elementos puros, com 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 (Taylor, 1990, p. 9). Quando existe a presença de outros elementos, estes são denominados alita. Eles são inerentes ao processo de produção do cimento, devido à composição química dos materiais utilizados na farinha ou à incorporação na etapa de sinterização em decorrência do combustível.

O C_2S também é obtido a partir do carbonato de cálcio e do óxido de silício, porém em temperaturas menores em relação ao C_3S , sendo gerado pela ligação de duas moléculas de CaO com uma de SiO_2 , resultando no Ca_2SiO_4 . A porcentagem em massa é de 34,9 % de CaO e de 65,1 % de SiO_2 (Taylor, 1990, p. 21). Da mesma forma que o C_3S , a temperatura e o tempo de queima influenciam na estabilidade da fase e na presença de seus polimorfos. No clínquer, o C_2S é denominado como belita.

O C_3A é obtido a partir do $CaCO_3$ e Al_2O_3 , sendo 62,3% de CaO e 37,7% de Al_2O_3 (Taylor, 1990, p. 28). Com a descarbonatação, a cal livre (CaO) e o óxido de alumínio formam fases intermediárias no processo de sinterização, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e $CaAl_2O_4$. É a partir da interação do CaO disponível que ocorre a formação do $Ca_3Al_2O_6$ (MOHAMED; SHARP, 2002, p. 113). A fase C_4AF é obtida a partir $CaCO_3$, Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo que a fase pura apresenta a proporção de 46,1% de CaO , 21% de Al_2O_3 e 32,9% de Fe_2O_3 (Taylor, 1990, p. 31).

Na Figura 1 é possível observar a relação entre a formação das principais fases em função da temperatura, sendo que os constituintes da farinha vão transformando-se em fases intermediárias até obter a composição final.

Conforme apresentados por Jackson (1998, p. 78-79) e Gobbo (2003, p.10) pode-se dividir em algumas etapas o processo de sinterização:

- a primeira reação na farinha é a liberação da água livre, que acontece até 200 °C;

- posteriormente, ao atingir de 500 até 700 °C, ocorre a desidroxilação dos argilominerais e a transformação do quartzo- α em quartzo- β ;
- na sequência, de 700 a 900 °C, ocorre a liberação de CO₂ devido à decomposição dos carbonatos, formação dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, C₁₂A₇ e C₂(AF), e início da formação da belita, assim como a conversão de quartzo- β em cristobalita;
- entre 900 a 1200 °C, os aluminatos e ferroaluminatos cálcicos são convertidos em aluminatos e ferroaluminatos, C₃A e C₄AF, e a cristobalita remanescente, juntamente com a CaO, contribui para a formação da belita;
- as primeiras alitas começam a se formar quando a temperatura atinge aproximadamente 1200 °C. Essa formação ocorre a partir da belita e o CaO ainda disponível;
- a transformação da fase sólida em fase líquida começa em torno de 1280 °C com a fusão dos aluminatos e ferroaluminatos. Nessa temperatura inicia-se também a formação dos nódulos²;
- a partir de 1350 °C, ocorre a recristalização dos cristais de alita.

Ainda no processo de sinterização, o MgO é incorporado nas fases do clínquer e o excedente, superior a 2%, é incorporado na estrutura cristalina cúbica como periclásio (MARINGOLO, 2001, p. 79; ALTUN, 1999, p. 1847-1849).

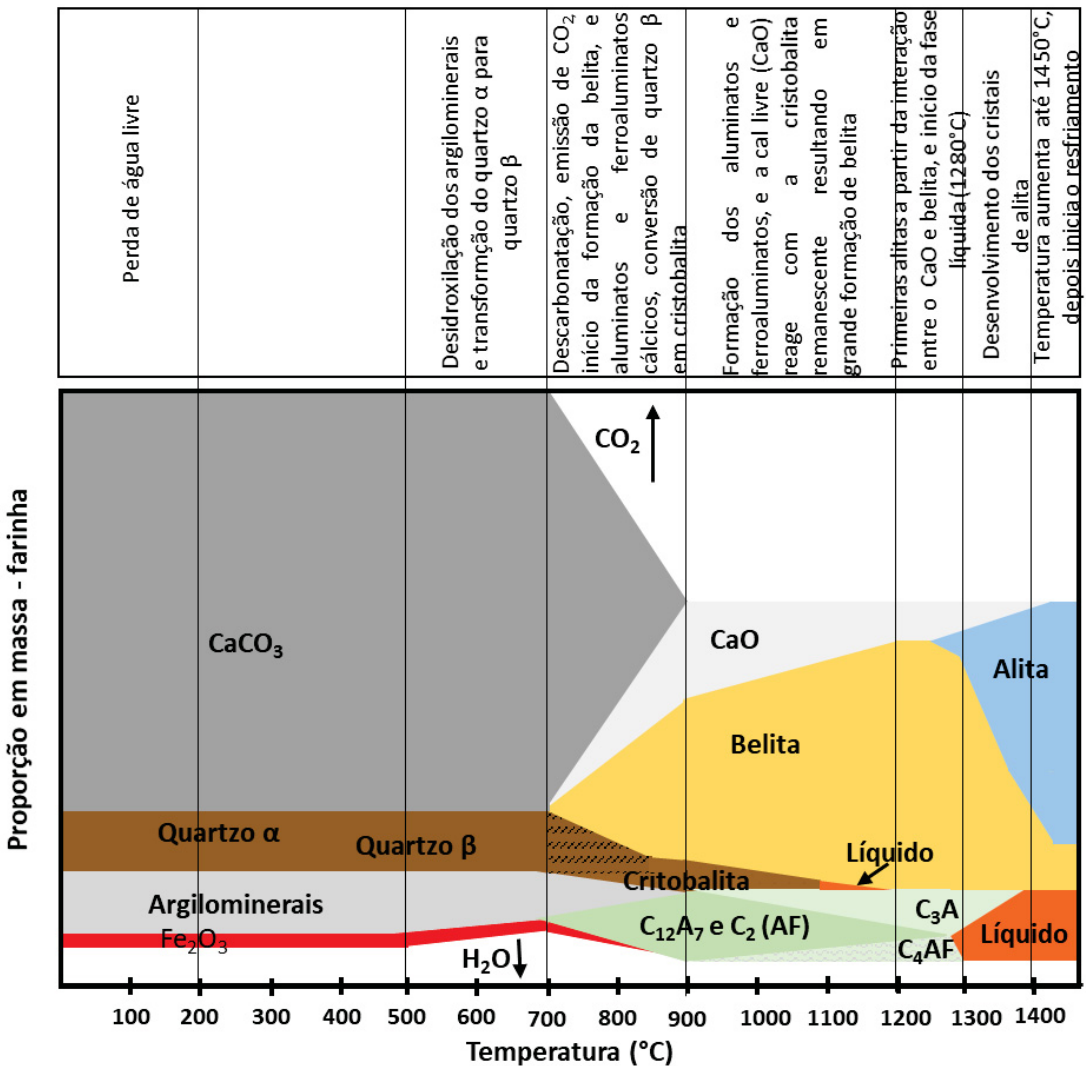
Outras fases em menor quantidade também estão presentes nos clínqueres, tais como os sulfatos alcalinos: o K₂SO₄ (arcanita), o K₂Ca₂(SO₄)₃ (langbeinita cálcica) e o K₃Na(SO₄)₂ (aphitalita). Os sulfatos alcalinos podem ser oriundos da matéria prima (K₂O, Na₂O e SO₃), mas normalmente são provenientes do enxofre presente no combustível, petróleo e coque utilizados na sinterização (GOBBO, 2003, p. 15). Os sulfatos alcalinos são encontrados nos vazios ou microfissuras do C₃S, ou ainda na superfície dos cristais C₃S ou C₂S e no contorno dos poros do clínquer (MARINGOLO, 2001, p. 79).

O resfriamento ocorre em duas etapas: o primeiro inicia-se entre a zona de queima até a saída do forno, com decréscimo da temperatura de 1450°C para 1250°C (MARINGOLO, 2001, p. 119). O segundo, é realizado em um resfriador

² Durante a sinterização são formados os nódulos. Isto ocorre devido à fase líquida (aluminatos e ferroaluminatos) e às demais fases sólidas que no forno rotativo aglomeram-se em formato esférico, e durante o resfriamento se consolidam em tal formato.

industrial local em que a temperatura do clínquer, na saída do forno, atinge aproximadamente 100 °C (CHATTERJEE, 2011, p. 630). Essa etapa controla a proporção final entre C_3S e C_2S e, também, influencia na presença de diferentes polimorfos para essas fases. Se o resfriamento for lento pode ocorrer reversão de C_3S para C_2S , aumentando a quantidade de CaO , e, conseqüentemente, reduzindo a resistência final do cimento.

FIGURA 1 - TRANSFORMAÇÕES DA FARINHA DURANTE O AQUECIMENTO GRADUAL PARA A PRODUÇÃO DO CLÍNQUER.



FONTE: Adaptado de Jackson (1998).

A presença de CaO também pode ser devido à temperatura de queima insuficiente, ou ainda à dosagem inadequada na mistura da farinha, ao elevado fator de saturação da cal, à moagem insatisfatória e à falta de homogeneidade da farinha (JAVELLANA e JAWED, 1982, p. 399; MTARFI et al.; 2017, p. 2541).

A cristalização da fase intersticial, a qual é formada pelo C_3A e C_4AF , é influenciada também na etapa de resfriamento, assim, quanto mais cristalina, mais lento é o mesmo. A sua velocidade é na ordem de segundos (MARINGOLO, 2001, p. 121).

O clínquer é então submetido à moagem, sendo empregada sulfato de cálcio e demais adições, se necessário, para a produção do cimento. Com o cimento pronto para consumo, o material é encaminhado para silos, locais onde pode ser armazenado ou diretamente comercializado. A distribuição pode ser via caminhão a granel, viável para a indústria de concreto usinado e argamassa industrializada, ou então ensacado.

Assim, o cimento Portland depende de todas as etapas relacionadas no processo de produção, tais como: a escolha das matérias primas; as caracterizações químicas; a proporção entre elas para obtenção da farinha; a moagem e homogeneização, que propiciam maior eficiência na etapa de sinterização; a temperatura, o tipo de combustível e o tempo de queima; o resfriamento; a moagem final com emprego das adições; bem como as condições de armazenamento e distribuição.

Como o cimento apresenta elevada interação com a água, a presença de umidade é um fator que deve ser controlado, assim como o tempo de utilização indicado nas sacarias. Para controlar toda a etapa de produção até o produto final são realizadas análises de controle de qualidade.

2.1.1 Métodos de análise durante a produção do cimento

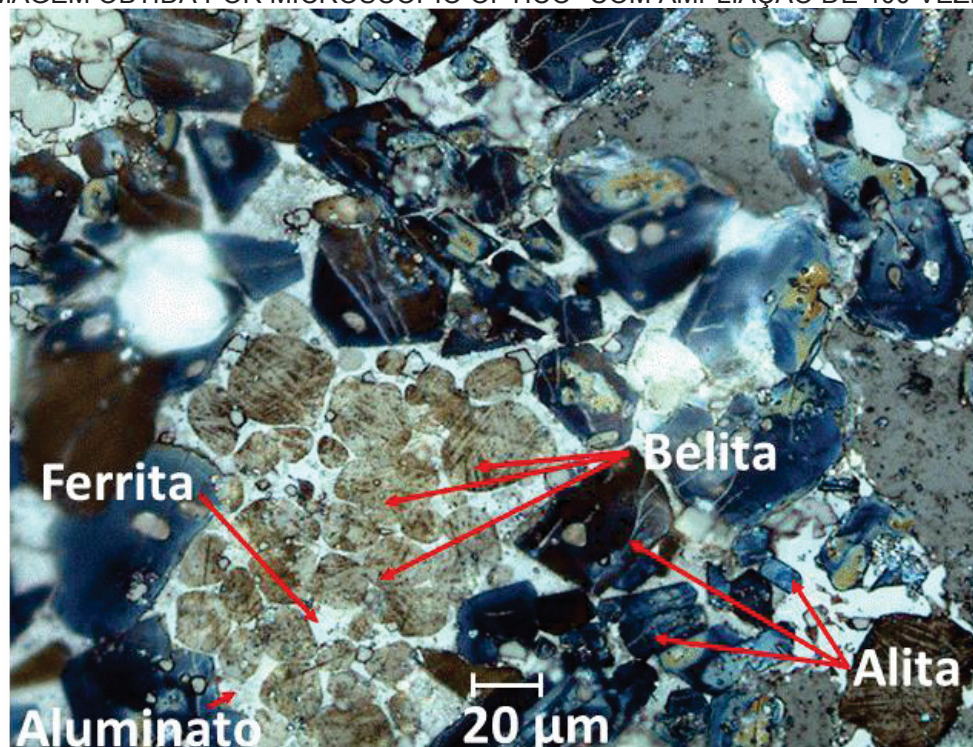
As matérias primas, farinha e o clínquer, assim como o cimento, são caracterizados através da fluorescência de raios X (FRX). O FRX é uma técnica muito empregada pela indústria de cimento e de resultado expedito, apresentando a composição química em relação aos teores de óxidos. Outras análises químicas são realizadas durante o processo de fabricação do cimento como: os teores de óxidos e dióxidos para distintos elementos (NBR 5742), análise de perda ao fogo (NBR 5743), resíduo insolúvel (NBR 5744), anidrido sulfúrico (NBR 5745), entre outras.

A microscopia óptica é uma técnica que possibilita interpretar qualitativamente as condições de sinterização (tempo, pressão e temperatura),

moagem da farinha e informações sobre o resfriamento (SOUZA et al., 2008, p. 1121; GOBBO, 2009, p. 38). Em paralelo, é possível realizar a quantificação das 4 principais fases, assim como o periclásio e o CaO. Outros elementos que podem estar presentes, no entanto, não podem ser quantificados por esta técnica.

Na Figura 2, encontra-se duas imagens de clínqueres. A imagem da Figura 2 (A) está apresentada uma amostra analisada por microscópio óptico, contendo as fases ferrita e o aluminato, e os silicatos, alita e belita, sendo possibilita analisar o formato característico da alita, equidimensional ou alongada, e da belita, que é arredondada, enquanto o C_4AF e o C_3A compõem a fase intersticial. O periclásio apresenta um formato característico. Trata-se de um cristal pequeno se comparados ao C_3S e o C_2S , podendo ser quadrangular, hexagonal ou dendrítico, e o CaO remanescente apresenta um formato arredondado.

FIGURA 2 – MICROESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO CLÍNQUER, IMAGEM OBTIDA POR MICROSCÓPIO ÓPTICO³ COM AMPLIAÇÃO DE 400 VEZES.



A)

B)

Descrição da imagem: amostra de clínquer realizado nos estudos preliminares do presente trabalho, FONTE: O autor (2019)

³ Material e microscópio óptico disponibilizados pela Votorantim Cimentos.

A etapa de homogeneização também pode ser avaliada a partir da microestrutura das fases do clínquer após a clínquerização. Maringolo (2001, p. 123) apresentou resultados para amostras de clínquer com e sem co-processamento, e relacionou a soma dos silicatos totais e a baixa presença de CaO como indícios de boa homogeneização. Além do CaO, Gobbo (2009, p. 119-121) ressalta que a presença de zonas pequenas de belita (na ordem de 120 μm) também são indicativos de homogeneização adequada.

Para analisar os materiais cimentícios, a técnica mais empregada atualmente é a Difração de raios X (DRX), podendo ser utilizado o método de Rietveld para a quantificação da proporção das fases (SCRIVENER et al., 2004; SOUZA et al., 2008; GOBBO, 2009; WESSELSKY; JENSEN, 2009; ZHEN et al., 2010; HORKOSS et al., 2011; NOIRFONTAINE et al., 2012; SONG et al., 2012; LI et al., 2014; SNELLINGS et al., 2014; SAOÛT et al., 2015; SAZONOVA et al., 2016; TSAKIRIDIS et al., 2016).

A DRX permite uma análise com elevada precisão para materiais cristalinos. Após uma série de calibrações envolvendo muitos estudos, a DRX pode então ser empregada para materiais cimentícios, mesmo quando utilizadas as adições minerais, contendo material amorfo (SCRIVENER et al., 2014, p. 1547). A DRX é, atualmente, empregada na rotina de análise de fase pela indústria de cimento (STUTZMAN et al., 2016, p. 48).

Na DRX os picos de difração que se destacam da linha base com diferentes intensidades, em ângulos de incidências específicos, representam a difração do feixe incidente para um determinado conjunto de planos do cristal. Assim, obtém-se um conjunto de informações no difratogramas: a intensidade, a posição angular (2θ) ou plano do cristal (d) e o perfil dos picos (GOBBO, 2009, p. 41).

Os resultados de quantificação de fases são consistentes na DRX, porém, em relação aos polimorfos, a possibilidade de erros é elevada, podendo não descrever adequadamente a realidade, gerando assim uma modelagem inadequada (PETERSON, et al. 2004, p. 1625).

Outras técnicas também são empregadas na caracterização das fases no estado anidro, como por exemplo a difração de raios x por radiação sincrotron (de la TORRE et al., 2002, p. 1348; PETERSON et al.; 2004, p. 1626; de la TORRE et al., 2008, p. 1262). Já no estado fresco, Scrivener et al. (2004, 1541-

1547) apresentaram um estudo detalhado para o acompanhamento da hidratação de cimento com o uso da técnica da DRX aplicado à pasta de cimento. Atualmente, alguns trabalhos estão utilizando essa técnica que contribuir no entendimento tanto da cinética de hidratação do cimento Portland, como das fases isoladas do clínquer (MINARD et al., 2007; HESSE et al., 2008; QUENNOZ; SCRIVENER; 2012; DANNER et al., 2016; KIRCHHEIM et al., 2018; BARBOSA et al., 2018).

2.2 SÍNTESE DAS FASES DO CLÍNQUER

Cada fase do clínquer possui características distintas em relação à temperatura de cristalização e ao tempo de resfriamento no processo de produção do cimento. Porém, ao realizar a síntese das fases separadamente, as temperaturas, bem como os tempos de queima e resfriamento são alterados. De modo geral, as pesquisas relacionadas à síntese das fases do clínquer são direcionadas para uma ou duas das quatro principais fases. Poucos são os trabalhos que realizam a síntese das 4 fases separadamente, como Wesselsky e Jenen (2009, p. 973-980), bem como Barbosa e Portella (2019, p. 54 -62). Obter os parâmetros de síntese que resulta na estrutura cristalina desejada para as 4 fases é complexo e trabalhoso (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF).

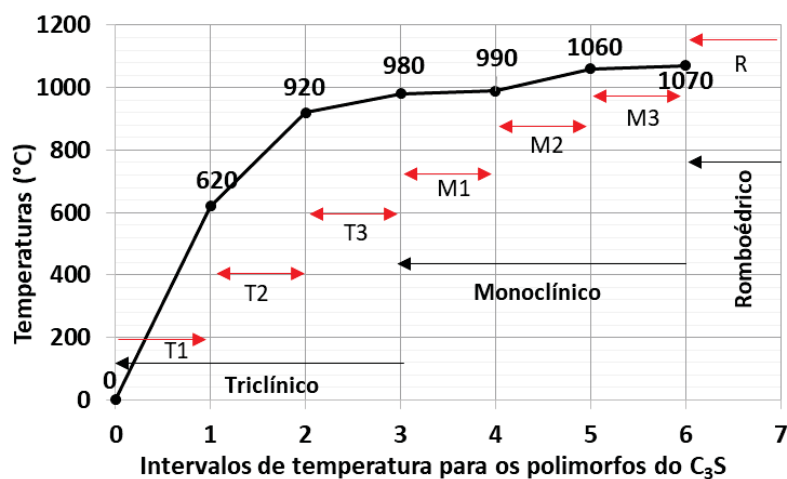
2.2.1 C_3S

A estrutura do C_3S é complicada, sendo muito difícil obter uma fase com apenas um polimorfo (REN et al., 2017, p. 129). São sete os polimorfos encontrados para o C_3S : estruturas Triclínica (T_1 , T_2 e T_3), monoclínica (M_1 , M_2 e M_3) e romboédrica (R).

A temperatura e o tempo de sinterização influenciam na estabilidade da fase e, consequentemente, na presença de polimorfo. Na Figura 3 estão apresentadas as faixas de temperaturas de estabilização de cada polimorfo, sendo a estrutura romboédrica obtida nas maiores temperaturas e a triclínica, nas menores.

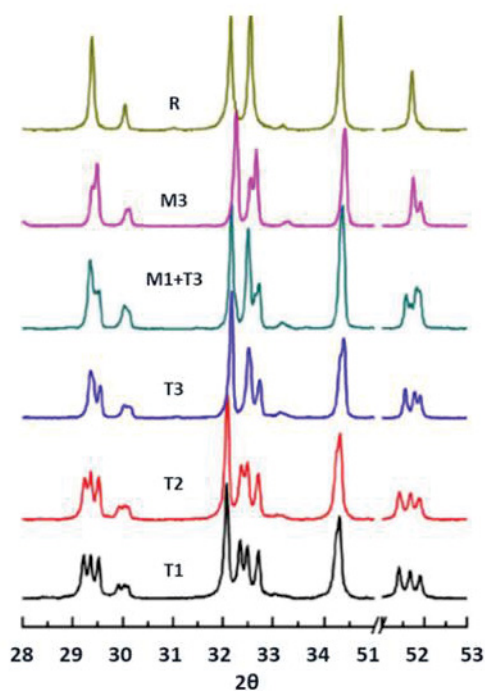
Os picos de difração principais para os C_3S apresentam-se entre os ângulos 32 a 33° e $51,5$ a 52° na posição angular de 2θ e radiação $CuK\alpha$. Alguns trabalhos contendo apenas C_3S ou alita estão analisando também o intervalo angular entre 29 a $31,5^\circ$, sob mesma radiação (De La TORRE, et al. 2008, p. 1263; REN et al. 2017, p. 131-132) conforme está apresentado na Figura 4.

FIGURA 3 – FAIXAS DE TEMPERATURAS PARA CADA POLIMORFO DO C_3S .



FONTE: Adaptado de Taylor (1990).

FIGURA 4 – PADRÕES DIFRATOMÉTRICOS DE RAIOS X DO C_3S E DA ALITA PARA OS POLIMORFOS TRICLÍNICO (T_1 , T_2 , T_3), MONOCLÍNICO ($M1$, $M3$) E ROMBOÉDRICO (R).



FONTE: REN et al. (2017).

Os elementos que tipicamente são incorporados na fase alita são Na, Mg, Al, P, K, Fe e S (MARINGOLO, 2001, p. 73). O Li_2CO_3 e os outros álcalis foram estudados por Woermann et al. (1979, p. 702). As substituições por Zn e Ni, bem como o Cr foram pesquisadas por Stephan et al. (1999, p. 545).

Na Tabela 2 encontram-se listados os processos de síntese adotados por diferentes autores na produção da alita e do C_3S . Todos os trabalhos contidos na Tabela 2 utilizaram temperaturas entre 1350 a 1600 °C, tempos de queima de 5 min a 18 h com um, dois ou mais ciclos de queima e em alguns casos execução de moagem intermediária, com intuito de reduzir a quantidade de CaO livre. É possível observar ainda que alguns autores não relataram a forma de resfriamento.

TABELA 2 – DIFERENTES PROCESSOS DE SÍNTESES ADOTADOS PARA C_3S E ALITA.

Autores	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resfriamento	Produto
WOERMANN et al. (1979, p. 702)	1500	24	fluxo de ar	Alita
MAKI et al. (1983, p. 689)	1600	0,06 a 2	-	Alita
URABE et al. (2000, p. 1253)	750 1400	2 3	-	C_3S
De La TORRE et al. (2002, p. 1348)	1450 1500	6 6	-	C_3S
URABE et al. (2002, p. 423)	750 1500	2 6	fluxo de ar	C_3S e Alita
De La Torre et al. (2008, p. 1262)	1000 1500	6 6	fluxo de ar	C_3S
FERNANDEZ (2008, p. 10)	1600	10	-	C_3S
WESSELSKY; JENSEN (2009, p. 978)	1600	2	fluxo de ar	C_3S e Alita
SONG et al. (2012, p. 2423)	1350	18	Temperatura ambiente	C_3S
QUENNOZ; SCRIVENER (2013, p. 46)	1600	8	-	Alita
BELLMANN et al. (2015, p. 109)	1550	-	fluxo de ar	Alita
REN et al. (2017, p. 130)	1600	6	fluxo de ar	C_3S
PUSTOVGAR et al. (2017, p. 246)	1600	8	-	C_3S

Fonte: O autor (2019).

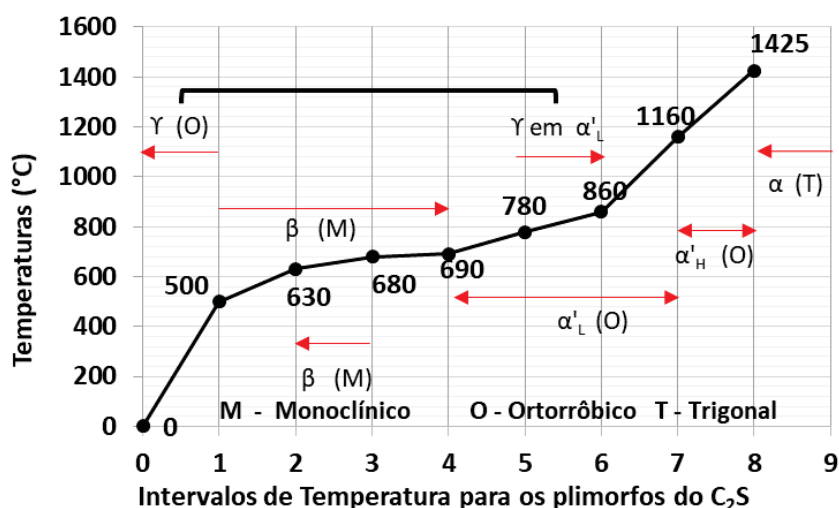
2.2.2 C_2S

A belita, assim como a alita, também apresenta polimorfos (Figura 5), sendo eles $\text{C}_2\text{S}-\gamma$, $\text{C}_2\text{S}-\beta$, α'_L , α'_H e α . O polimorfo encontrado com maior frequência nos clínqueres é o $\text{C}_2\text{S}-\beta$.

O α e α' são formados em alta temperatura, mas devido à baixa estabilidade destas fases, no processo de resfriamento, retornam à estrutura $C_2S-\beta$ (WESSELSKY; JENSEN, 2009, p. 975). Caso o $C_2S-\beta$ não seja estabilizado durante o resfriamento, os $C_2S-\alpha$ e $C_2S-\alpha'$ são estabilizados em $C_2S-\gamma$ (GOBBO, 2003, p. 10).

Existe uma particularidade no caso do polimorfo $C_2S-\gamma$. Quando ocorre o aquecimento entre 780 °C e 860 °C o polimorfo $C_2S-\gamma$ não é convertido em $C_2S-\beta$, transformando se diretamente para $C_2S-\alpha'_L$. Contudo, $C_2S-\beta$ pode ser convertido em $C_2S-\gamma$ no resfriamento. Essa conversão promove a quebra dos nódulos, devido à diferença nas estruturas atômicas entre os dois polimorfos, resultando em um material pulverulento e com diferente densidade e baixa reatividade com a água (TAYLOR, 1990, p. 15-16).

FIGURA 5 – FAIXAS DE TEMPERATURAS PARA CADA POLIMORFO DO C_2S .



FONTE: Adaptado de Taylor (1990).

Os elementos que podem ser incorporados na belita são: Na, Mg, Al, P, K, S, Fe, Ba, Cr e Mn (MARINGOLO, 2001, p. 76).

No trabalho de KRISKOVA et al. (2014, p. 67) foi aumentada a reatividade do $C_2S-\gamma$ empregando maior energia de moagem e também com incorporação química, adicionando o NaOH e o Na_2CO_3 . Para os autores, estas alterações apresentaram ganho efetivo na reatividade (maior hidratação) do polimorfo $C_2S-\gamma^4$. Outros autores avaliam o uso de dopagem a fim de aumentar

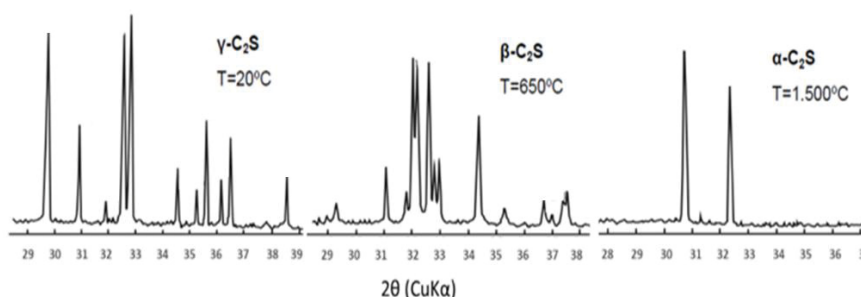
⁴ Em um artigo de revisão sobre o tema, os autores Ludwig e Zhang (2015) citaram o trabalho de Kriskova et al. (2014) e afirmaram que o ganho na propriedade mecânica devido à maior

a estabilidade da fase belita, tais como boro (CUESTA et al. 2012, p. 598-606) e potássio (FRIDRICHOVÁ et al., 2013, p. 336-341).

Na Figura 6, estão apresentados os picos dos difratogramas de C_2S para três polimorfos, o $C_2S-\gamma$, o $C_2S-\beta$ e o $C_2S-\alpha$ (GOBBO, 2003, p. 11). Os picos de maior intensidade para $C_2S-\gamma$ e $C_2S-\beta$ encontram-se entre 32° a 33° , os quais coincidem com os picos do C_3S , fato que, muitas vezes, dificulta diferenciá-los.

Com a necessidade de redução na emissão de CO_2 , o cimento belítico tem sido estudado como alternativa na produção de cimentos de menor impacto ao meio ambiente. Isto é possível porque a fase C_2S é formada em menor temperatura que o C_3S , bem como necessita de menor quantidade de $CaCO_3$, e, por conseguinte, menor liberação de CO_2 no processo de descarbonatação⁵.

FIGURA 6 – PICOS CARACTERÍSTICOS NA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, POLIMORFOS DO C_2S : $C_2S-\gamma$, $C_2S-\beta$ E $C_2S-\alpha$.



FONTE: Adaptado de Gobbo (2003).

A faixa de temperatura utilizada para a síntese do C_2S é ampla, por exemplo a temperatura de $1000^\circ C$ utilizado por Sahu e Majling (1993, p. 1332) e $1450^\circ C$ por Wesselsky e Jensen (2009, p. 979).

2.2.3 C_3A

O C_3A , quando puro, não apresenta polimorfo como observado para o C_2S e o C_3S , sendo possível apenas o sistema cristalino cúbico. A Figura 7 apresenta um esquema das reações que ocorrem no processo de sinterização

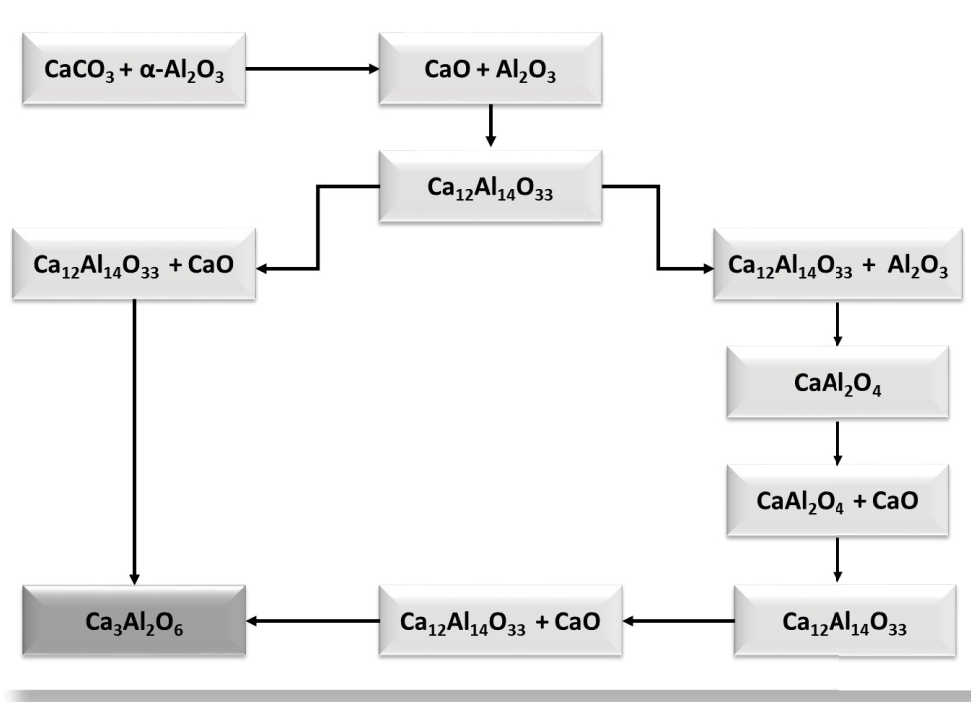
energia de moagem foi pequeno, mas, em contrapartida, o aumento de reatividade do $C_2S-\gamma$ devido à adição química por álcalis foi adequado.

⁵ Nesta direção, alguns trabalhos priorizam o aumento da reatividade com água da belita (KACIMI et al., 2009; KRISKOVA et al., 2014; LINK et al., 2015), assim como a utilização de outros insumos na produção do cimento belítico como nano sílica proveniente da casca do arroz (SINYOUNG et al., 2017).

do C₃A puro, com as fases intermediárias, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaAl₂O₄, até a formação da fase final (MOHAMED; SHARP, 2002, p. 113).

Na produção dos clínques, os íons de Na⁺ podem ser incorporados no lugar do Ca²⁺, alterando a estrutura para ortorrômbica ou monoclinica. Concentrações de até 1%, em massa, de Na₂O não ocasiona troca na estrutura do C₃A, sendo o limite de substituição de 5,7% (TAYLOR, 1990, p. 24). Desta forma, a alteração da estrutura cristalina no C₃A está relacionada à substituição de íons e à concentração dos mesmos, enquanto o C₂S e o C₃S são influenciados pela temperatura de queima e de resfriamento. Outras substituições no C₃A podem ocorrer para os íons Ca²⁺, tais como Fe³⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺ e K⁺ (MARINGOLO, 2001, p. 77).

FIGURA 7 – REAÇÕES QUÍMICAS POSSÍVEIS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO C₃A.

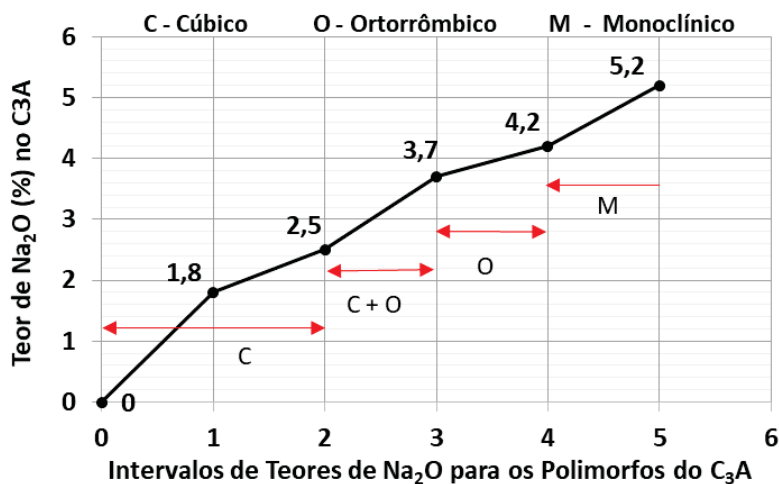


FONTE: Adaptado de Mohamed e Sharp (2002).

Na Figura 8, está apresentada, esquematicamente, a influência dos teores de Na₂O na estrutura do C₃A, conforme obtido experimentalmente por Ostrowski e Zelazny (2004, p. 875 - 884). Foram encontrados quatro intervalos de concentração de Na₂O, os quais alteraram a estrutura cristalina de cúbica para cúbica-ortorrômbica, ortorrômbica e monoclinica.

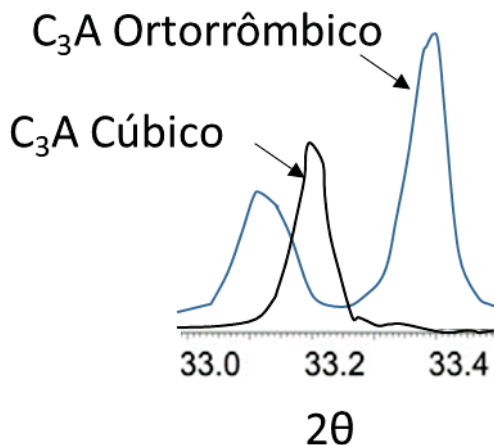
Na Figura 9 são apresentados os difratogramas de DRX para o pico principal do C₃A, comparando a estrutura cristalina cúbica com a ortorrômbica, os quais foram obtidos por síntese no trabalho de Dubina et al. (2015, p. 37). Kirchheim (2008, p.165) obteve uma maior reatividade para a estrutura cúbica em relação à ortorrômbica, na ausência de gipsita.

FIGURA 8 – INFLUÊNCIA DOS TEORES DE Na₂O NA ESTRUTURA CRISTALINA DO C₃A.



FONTE: Adaptado de Ostrowski e Zelazny (2004).

FIGURA 9 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O PICO PRINCIPAL DO C₃A.



Descrição das imagens – Difratogramas de DRX com radiação CuKα: a) polimorfos do C₃A, cúbico e ortorrômbico, FONTE: Adaptado de Dubina et al., 2015.

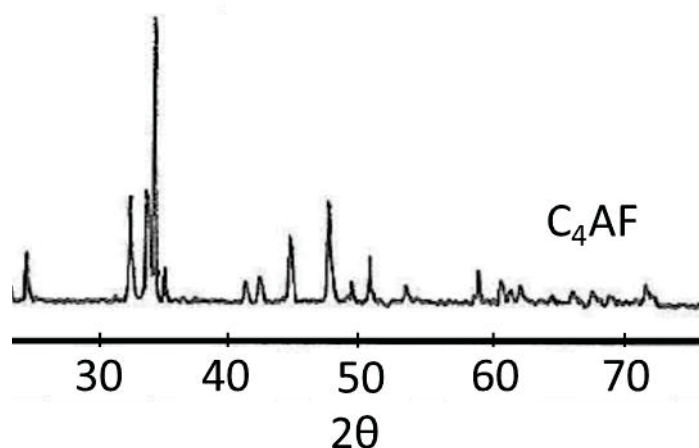
A faixa de temperatura usualmente aplicada na síntese do C₃A cúbico é menos abrangente em relação a C₂S e a C₃S, entre 1350 a 1450 °C, e o tempo

de queima varia entre 2 a 5 h com ou sem moagem intermediária (WESSELSKY; e JENSEN, 2009; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012; VAZQUEZ-ACOSTA et al., 2012; DUBINA et al., 2015; DANNER et al., 2016; MYERS et al., 2017).

2.2.4 C₄AF

O sistema cristalino do C₄AF é ortorrômbico (GOBBO, 2003, p. 14). Entre as fases presentes no clínquer, ele é a de maior complexidade devido ao alto grau de substituição do ion Fe³⁺ por íons como Mg²⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ e Mn³⁺ (WESSELSKY; JENSEN, 2009, p. 975). Na Figura 10 encontra-se o difratograma de raios X para o C₄AF puro obtido por síntese com descarbonatação por 2 h, sob temperatura de 1000 °C e sinterização por 3 h à 1300 °C (SUZUKI et al., 1996, p. 631).

FIGURA 10 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA C₄AF, ORTORRÔMBICO.



FONTE: Adaptado de Suzuki et al. (1996).

O ferroaluminato, em relação ao C₃S e C₃A, apresenta uma menor reatividade na hidratação e tem como finalidade atribuir resistência à corrosão química, assim como é a fase que possui menor sobreposição de picos no difratograma facilitando o tratamento matemático pelo método de Rietveld (GOBBO, 2003, p. 14).

Da mesma forma que o C₃A, a temperatura de síntese encontrada na literatura para C₄AF apresenta pequena variação, em torno de 100 °C (1200 a 1380 °C), porém os tempos de síntese variam entre 1 a 16 h (ROGERS;

ALDRIDGE, 1977, p. 401; FUKUHARA et al., 1981, p. 408; SUZUKI et al., 1996, p. 631; FUKUDA; ANDO, 2000, p. 1300; WESSELSKY; JENSEN, 2009, p. 979).

Os processos de síntese das fases, as diferentes possibilidades de estrutura cristalinas para cada fase e as inúmeras possibilidades de dopagem demonstram o quão complexo é a realização da síntese. Contudo, apenas a caracterização do material anidro não é suficiente, sendo necessário avaliar as fases também no estado fresco.

2.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

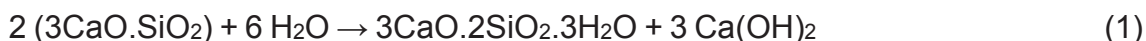
O cimento Portland, por ser um produto multifásico, apresenta distintos tempos de hidratação para cada fase. Dessa forma, a cinética de reação é em função da proporção entre as fases e a reatividade dos produtos (ODLER, 1998, p. 241).

No cimento, a reação da alita com água é relativamente rápida e ocorre no período de 28 dias, enquanto a belita reage lentamente e sua contribuição na resistência aumenta nas idades tardias, até um ano. A fase aluminato é extremamente rápida, reagindo em questão de horas. Em contrapartida, a fase ferrita apresenta reação com a água variável dependendo das impurezas presentes: de modo geral, inicialmente alta e, posteriormente, intermediária em comparação à hidratação da alita e da belita (TAYLOR, 1990, p. 1-2).

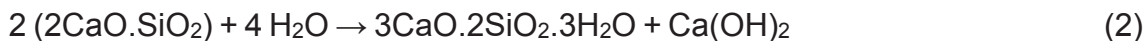
A hidratação do cimento pode acontecer antes mesmo do contato com a água, apenas pela umidade do meio ambiente (SCRIVENER et al., 2015). A temperatura ambiente também influencia na hidratação, ocorrendo um aumento na taxa de reação para temperaturas mais elevadas (TERMKHAJORNKIT; BARBARULO, 2012, p. 535).

Quando o cimento entra em contato com água ocorre a dissolução dos silicatos de cálcio, aluminatos, ferroaluminatos e sulfatos alcalinos. Os principais produtos da hidratação são: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH ou portlandita), a etringita (AFt) e o monossulfato aluminato (AFm). Para a dissolução dos silicatos tem-se a formação do C-S-H e CH, através das seguintes equações (1) e (2) (CHOUDHARY, 2015, p. 123):

C₃S + água (formação do C-S-H e CH)



C₂S + água (formação do C-S-H e CH)

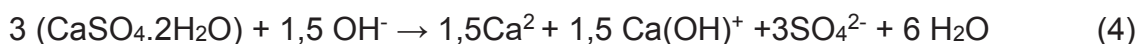


É necessário a adição sulfato de cálcio⁶, como a gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado, CaSO₄.2H₂O), pois o produto de dissolução desta, SO₄²⁻, na presença do produto da dissolução do C₃A, Al(OH)₄⁻, e o solvente, água, possibilita a formação da etringita (JANSEN et al., 2012, p. 136), conforme as equações (3), (4) e (5):

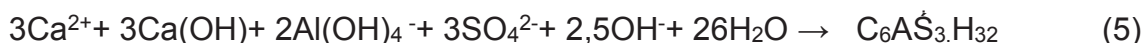
C₃A e água (dissolução)



Gipsita e água (dissolução)

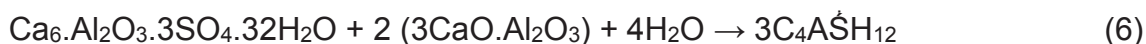


C₃A, gipsita e água (formação do hidrato AFt)



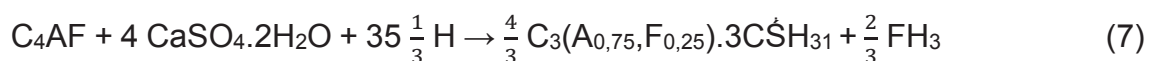
A partir da etringita, com o aluminato ainda remanescente e a água, inicia-se a formação do monossulfatoaluminato (QUENNOZ, 2011, p. 24), conforme a equação (6) abaixo:

AFt, C₃A e água (formação do hidrato AFm)



A etringita também pode ser formada a partir da hidratação do C₄AF com pequena quantidade de Fe³⁺, sobrepondo a presença do Al³⁺, de acordo com a seguinte equação (7) (FUKUHARA et al., 1981, p. 413):

⁶ O sulfato de cálcio di-hidratado é o empregado neste trabalho, contudo, pode ser empregado no cimento outras fontes de sulfatos de cálcio, tais como o hemidrato (CaSO₄.¹/₂H₂O) e a anidrata (CaSO₄), ou ainda, misturas com diferentes proporções entre eles (JACKSON, 2004, p. 39).



Em relação ao Fe^{3+} , Rose et al. (2006), encontraram resultados que indicavam que ele não estava incorporado na estrutura do monossulfatoaluminato. Recentemente, Cuesta et al. (2015, p. 723) verificou a presença de ferro em substituição parcial do alumínio tanto na etringita como no monossulfatoaluminato por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

O C_3A em contato com a água e na ausência da gipsita pode formar aluminatos de cálcio hidratados metaestáveis, tais como: C_4AH_{13} , C_2AH_8 e dependendo da água disponível o C_4AH_{19} , contudo estas fases são convertidas em uma fase estável, a hidrogranada (C_3AH_6) (JOSEPH, et al., 2019, p. 145).

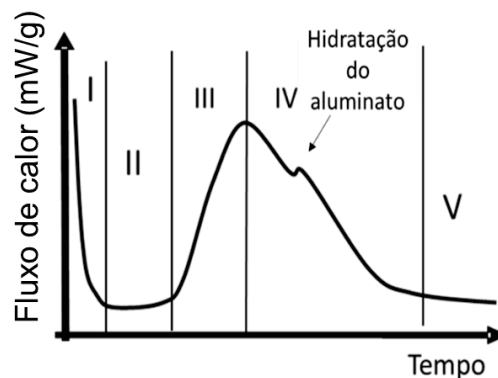
O calorímetro isotérmico é uma das técnicas mais empregadas na análise da cinética de hidratação do cimento (BENTZ, 1997; PANE; HANSEN, 2005; SCHINDLER; FOLLIARD, 2005; MAKAR; CHAN, 2008; JANSEN et al., 2012; LAND; STEPHAN, 2015; WANG et al., 2018; OUZIA, SCRIVENER, 2019), e das fases separadamente (MINARD et al., 2007; JUILLAND, 2009; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012; KUMAR et al., 2012; THOMAS, 2012; CUESTAS et al., 2015; DANNER et al., 2016; NICOLEAU et al., 2018; KIRCHHEIM et al., 2018; OUZIA; SCRIVENER, 2019). Através do calor liberado em função do tempo é possível obter uma curva que contempla os principais estágios de hidratação do cimento Portland.

Na Figura 11 apresenta-se um perfil de curva típica de fluxo de calor gerada durante a evolução da hidratação do cimento Portland. Observa-se que o gráfico (Fig. 11) está dividido em cinco estágios, e cada estágio apresenta uma inclinação da curva diferenciada, indicando períodos da hidratação do cimento Portland (BISHNOI, 2008, p. 14-15), os quais correspondem:

- I) a um elevado fluxo inicial de liberação de calor devido a dissolução das partículas do cimento e rápida hidratação da fase aluminato;

- II) a um baixa liberação devido à existência de barreiras para continuidade das reações, denominado período de dormência ou indução;
- III) ao aumento do fluxo de calor com as reações de hidratação aceleram-se por algumas horas, denominado como período de aceleração;
- IV) à continuidade da hidratação com decréscimo no fluxo de calor e um pico na curva de desaceleração indicando a hidratação do aluminato;
- V) a um fluxo de calor atinge valores baixos e constantes.

FIGURA 11 – EXEMPLO DE CURVA DO FLUXO DE CALOR GERADO DURANTE A EVOLUÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND A PARTIR DO CALORIMETRO ISOTÉRMICO.



Descrição da imagem - curva de fluxo de calor característica para o cimento Portland comum, sendo: (I) molhagem, efeito da dissolução das partículas, (II) período de indução ou dormência, (III) aceleração das reações, (IV) desaceleração das reações, (V) valores baixos e constantes de fluxo de calor. FONTE: Adaptado de Bishnoi (2008).

Existe, contudo, um teor ótimo de gipsita que não interfere nas reações de forma indesejada. Na Figura 12 são apresentadas três curvas de liberação de calor para distintos teores de gipsita em um cimento Portland comum, conforme Juilland (2009), sendo que cada qual representa:

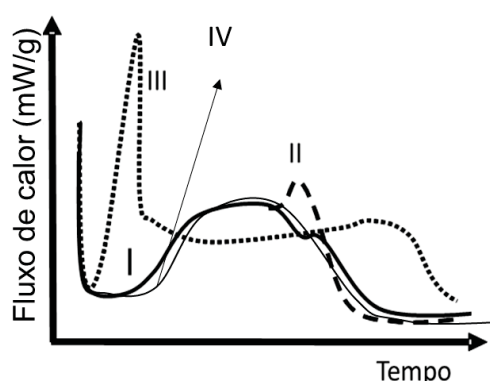
- I) a curva de liberação de calor para adição do teor ótimo, com os cinco estágios de evolução da hidratação, conforme Fig. 11;
- II) o teor de gipsita em excesso, tal fato pode causar problemas de durabilidade por ataque interno de sulfatos;
- III) que sem a adição da gipsita, o maior pico representa a hidratação do C_3A . Supõem-se então que a hidratação do aluminato produz

hidratos suficientes para preenchimento dos espaços vazios. Logo, quando ocorre o período de precipitação do silicato, existem poucos espaços disponíveis para a precipitação do CH e do C-S-H, prejudicando a hidratação do cimento.

Existe, ainda, um caso referente à supersaturação, como o da curva IV da Figura 12, que promove um aumento no período de indução e o pico referente a hidratação do aluminato na curva de desaceleração não ocorre antes de 50 h (BULLARD et al., 2011, p. 1218).

A área superficial específica da gipsita pode não interferir na distribuição granulométrica do cimento, porém, na cinética de hidratação, altera o tempo de dissolução da gipsita e a formação da etringita nas primeiras horas (BARBOSA et al., 2018, p. 304-310). Quanto maior a área superficial, mais rápido é a dissolução da gipsita e a formação do AFt, e mais lenta a formação do AFm.

FIGURA 12 – EXEMPLOS DE CURVAS DE FLUXO DE CALOR PARA DISTINTOS TEORES DE GIPSITA.



Descrição da imagem - efeito do teor de adição da gipsita na hidratação do cimento Portland comum, sendo: (I) é o teor correto de gipsita, (II) com gipsita em excesso e (III) sem a adição de gipsita, FONTE: Adaptado de Juilland (2009). A curva (IV) representa um sistema supersaturado FONTE: Adaptado de Lerch (1946) *apud* Bullard et al. (2011).

Muitos foram os avanços a respeito da cinética de hidratação nas últimas décadas. Como a presente pesquisa está direcionada à observação e análise do comportamento reológico das fases, e as análises foram realizadas no intervalo de até 3 h, o estágio do período de indução será o mais detalhado na sequência desta revisão. Contudo, os progressos em outros estágios de hidratação foram abordados em muitos trabalhos recentes (KUMAR, et al. 2012; BERGOLD et al., 2015; NICOLEAU; NONAT, 2016; JOHN et al., 2018; OUZIA, SCRIVENER, 2019; NABER et al., 2019).

A alita é o principal componente do cimento Portland. Por tal razão, a maior parte dos estudos de hidratação concentram-se na cinética desta fase (SCRIVENER et al., 2015, p. 39). Assim, o próximo item prioriza as reações de hidratação da alita no período de indução.

2.3.1 Período de indução

Em relação ao estágio de indução existem algumas teorias para explicar porque o fluxo de calor diminui, os quais são: a ação da dupla camada elétrica sobre as partículas de cimento, a teoria da nucleação do CH, e a baseada na nucleação da C-S-H (ODLER, 1998, p. 248). Makar e Chan (2008, p. 1298) citam a ainda a teoria da explosão osmótica.

Teoria da dupla camada elétrica – o período de indução ocorre a partir da redução da dissolução do Ca^{2+} e OH^- , inibido a formação dos hidratos. Esta redução deve-se aos íons absorvidos nas partículas de cimento com maiores teores em SiO_2 . A dissolução continua lentamente, e quando a concentração dos íons Ca^{2+} e OH^- aumenta, inicia aceleração da formação do CH e do C-S-H (WU; YOUNG, 1984; TARDOS et al.; 1976). Este aumento na concentração de íons para que ocorra a aceleração é da ordem de até 3,5 vezes segundo Wu e Young (1984, p. 48) e cerca de 2 vezes para Tardos et al. (1976, p. 344).

Teoria de nucleação do CH – a concentração de íons Ca^{2+} e OH^- forma o CH em fase aquosa. Quando a concentração íons aumenta e a fase líquida é saturada, o CH começa a precipitar e facilita a intensa precipitação do C-S-H acelerando as reações (YOUNG et al., 1977; ODLER, 1998).

Teoria de nucleação do C-S-H - o período de indução é devido à baixa taxa de formação do C-S-H. Ela aumenta no decorrer do tempo até atingir um ponto crítico, no qual promove a aceleração das reações (FIERENS; VERHAGEN, 1976; ODLER; DÖRR 1979).

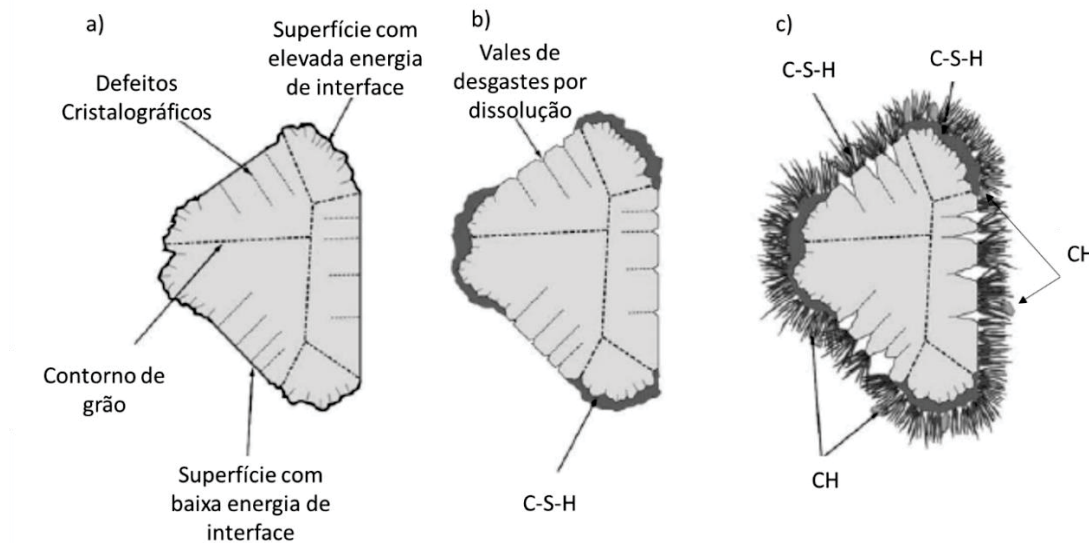
Teoria da formação de membrana – na superfície da partícula é formada uma membrana semipermeável pelo produto da reação inicial da hidratação do C-S-H, interrompendo a dissolução interna, a qual retorna quando a membrana é rompida por pressão osmótica, promovendo a aceleração das reações de hidratação (BICHALL et al., 1978, p. 450-452; DOUBLE, 1983, p.60-61).

Os autores Makar e Chan (2008, p. 1298) concluíram que seus resultados indicam a formação de uma camada protetora de hidratos precipitados sobre a partícula de cimento, como verificado por Stein e Stevels (1964, p. 338-347). Não foi possível, entretanto, comprovar a existência dessa camada, assim como a presença de ruptura. Dessa forma, os autores Markar e Chan (2008, p. 1298) concluíram que os quatros modelos mais utilizados na tentativa de explicar o período de indução não se sustentam ou não o explicam por completo. Os pontos de maiores divergências entre os autores e os modelos citados anteriormente são: os poros da superfície dos grãos foram formados por dissolução e não por ruptura da membrana; o modelo da hidratação contínua do C-S-H não é capaz de explicar as alterações repentinas no fluxo de calor durante os estágios de hidratação; e que foi possível observar formação do CH durante todo o período de indução.

Trabalhos mais recentes têm demonstrado que a hidratação no período de indução é conduzida por reações geoquímicas (JULLIAND et al. 2010; NICOLEUA et al; 2013). Nessa perspectiva, o processo de dissolução é dependente do contorno dos grãos de C_3S , da quantidade de defeitos, e da presença de picos e cavidades, bem como da concentração destes na superfície. Locais da superfície que apresentem maiores quantidades de defeitos, apresentam também maior energia de interface, sendo os pontos de preferência para a formação do C-S-H, interrompendo parcialmente a dissolução. Isso não significa que ocorre a formação da membrana sobre o grão como um todo. Os autores indicaram que nas superfícies de menor energia de interface, a dissolução ocorreu preferencialmente nos defeitos, formando cavidades de corrosão por dissolução. O fim do período de indução é marcado pela nucleação estável e crescente do CH e C-S-H. Na Figura 13, encontra-se um desenho esquemático para a hidratação nas primeiras horas conforme apresentado por Julliard et al. (2010, p. 842).

Há evidências para apoiar a hipótese de dissolução geoquímica. Ainda assim, são necessários mais trabalhos nesta área para entender melhor as reações interfaciais e, particularmente, o impacto das adições do cimento sobre elas (SCRIVENER et al, 2015, p. 40).

FIGURA 13 – TEORIA DA DISSOLUÇÃO DA ALITA PARA O PERÍODO DE INDUÇÃO.



Descrições das imagens: a) representação da seção transversal de um grão alita; b) alguns hidratos primários de C-S-H (cinza escuro) e dissolução pontuais nos defeitos provocando vales de corrosão; c) formação de hidratos de CH e C-S-H estáveis e rápido crescimento marcando o fim do período de indução. FONTE: Adaptado de Juilland et. al. (2010).

As principais considerações sobre o período de indução, em relação à hidratação da alita, consensuais na literatura foram indicadas no trabalho de revisão de Scrivener et al. (2015, p. 40-41) e podem ser resumidas em:

- a presença de umidade promove sobre as partículas de cimento uma pré-hidratação alterando sua superfície (Fig. 13 – a), mas, não ocorre a formação do C-S-H. Tal fato explica porque as energias de superfície de partículas de cimento são inferiores ao valor teórico de materiais anidros obtidos pela teoria geoquímica;
- a cinética de hidratação no período de indução vai ser dependente da área superficial da alita e da saturação causada por essa camada pré-hidratada, a qual vai estar presente durante toda hidratação da alita;
- a saturação inicial permite a formação dos primeiros hidratos de C-S-H, o que ocasiona uma maior concentração de Ca^{2+} , diminuindo drasticamente a concentração de silicatos e reduzindo, assim, a dissolução do C_3S , bem como promovendo a supersaturação do meio por CH;
- esses primeiros hidratos de C-S-H vão sendo formados em regiões preferenciais da superfície (Fig. 13 - b), e seu crescimento

é lento e desorganizado, quando inicia-se o crescimento do hidrato C-S-H encerra-se o período de indução (Fig. 13 – c);

2.3.2 Período Após a Indução

Scrivener et al. (2015, p. 41-45) relata que o pico principal de hidratação da alita e o período de desaceleração das reações (estágios II e IV, Fig. 11) estão diretamente associados ao crescimento dos hidratos do C_3S . Os autores reconhecem, porém, que existem pontos a serem estudados, tais como: qual o fator limitante do crescimento das agulhas de C-S-H, espaço e/ou reagente; e como se dá esse crescimento, se é por acoplamento de “folhas” ou por “nano-plaquetas”. Outro ponto relevante é a discussão sobre a aplicação de modelos com base em resultados da literatura, nos quais não avaliam a variação de parâmetros de impacto na hidratação do cimento, como a relação água/cimento, a área superficial específica, a distribuição granulométrica e a influência de íons de dopagem.

Alguns modelos atuais que avaliaram a cinética de hidratação da alita têm concentrada a pesquisa nas variáveis como relação água/sólidos (a/s) e área superficial específica (KUMAR et al. 2012; BERGOLD et al., 2015; NICOLEAU; NONAT 2016; JOHN et al., 2018; OUZIA; SCRIVENER, 2019; NABER et al., 2019).

Recentemente, um trabalho de modelagem de dados de hidratação e acompanhamento da realização de experimentos (OUZILA; SCRIVENER, 2019, p. 347-355) concluiu que o período de aceleração das reações pode ser justificado, simplesmente, pelo crescimento da agulha de C-S-H e sua nucleação, quando o hidrato atinge um tamanho próximo ao comprimento final. Esse crescimento passa a ser lento, o que proporciona o decréscimo das reações.

O pico que aparece na curva de desaceleração do cimento Portland (estágio IV da Figura 11) está relacionado com a hidratação do C_3A . Quando o cimento está sulfatado ocorre o retardo da hidratação do C_3A , que só tem início após o consumo total do sulfato. Isso ocorre entre 15 a 18 h após o contato com a água (SCRIVENER et al., 2015, p. 46-48). Após o decréscimo das reações, inicia-se um do fluxo de calor baixo e contínuo, o qual está relacionado ao

preenchimento do espaço por produto de hidratação (SCRIVENER et al., 2015, p. 45-46).

2.3.3 Hidratação das outras fases do clínquer – C_2S , C_3A e C_4AF

A contribuição para a formação dos hidratos a partir do C_2S é muito pequena nas primeiras idades, pois é a fase que apresenta uma menor atividade na hidratação até 28 dias (TAYLOR, 1999, p. 1-2). Isso pode ser explicado devido a diferença de solubilidade, o C_3S apresenta uma maior solubilidade em relação ao C_2S . Assim, a concentração de íons devido à dissolução do C_3S é maior, a qual inibe a solubilidade do C_2S . Este só vai solubilizar quando a hidratação do C_3S for reduzida (SCRIVENER; NONAT, 2011, p. 653).

Thomas et al. (2017, p. 322-328) avaliou a reatividade por calorimetria isotérmica do C_2S - β em diferentes condições: pasta pura, diferentes distribuições granulométricas e uso de adição para aumentar a reatividade. Os autores concluíram que o fluxo de calor liberado para o C_2S - β puro está associado ao processo de dissolução e apresenta fluxo de calor baixo e constante em função do tempo. Por outro lado, o aumento das partículas finas acarretou em energias de ativação semelhante quando utilizado adições.

Na hidratação do C_3A e gipsita é possível observar 3 estágios na curva de fluxo de calor por calorimetria isotérmica, sendo um primeiro estágio com baixo calor de hidratação e governado por dissolução que é um mecanismo de superfície, e não por difusão sob a ação de camada protetora de etringita (JOSEPH, et al., 2019, p. 156-157). Nos primeiros minutos, a taxa de dissolução é maior para o C_3A em relação à gipsita, tal fato justifica uma primeira formação de “folhas” de AFm, mas assim que a concentração de íons sulfatos aumenta a fase AFt, em formatos de agulha, começa a ser formada (GENG et al., 2018, p.132). Conforme os autores, a formação da AFt é lenta e contínua, preferencialmente na superfície do C_3A , ocorrendo ganho de densidade em função do tempo. Ainda assim o comprimento das agulhas não ultrapassa 1 μm .

O segundo estágio ocorre quando aumenta o fluxo de calor, gerando um pico principal com a aceleração e a desaceleração das reações, mas, o fenômeno ainda não está bem estabelecido na literatura. Alguns autores

(MINARD, et al., 2007, p. 1424) concluíram que o pico se deveu à dissolução do C_3A a partir do esgotamento da gipsita, que promoveu um aumento da concentração de íons Ca^{2+} até um grau de supersaturação, pico exotérmico. Em seguida, o decréscimo do fluxo de calor que está associado a formação de AFm mais estável e à dissolução dos íons sulfatos da etringita. Outros, em contrapartida, propuseram (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012, p. 1038-1039) que a aceleração das reações estava associada à formação do AFm na superfície do C_3A e à desaceleração devido à falta de espaço para nucleação dos precipitados. Recentemente, os resultados apresentados por Joseph et al. (2019, p.154-158) mostraram que a cinética de hidratação seguiu como apresentado por Minard et al. (2007), porém, ainda, são necessárias maiores investigações para este estágio. O terceiro estágio está relacionado ao baixo fluxo de calor que indica uma contínua dissolução do C_3A e dissolução do monossulfatoaluminato para formação da hidroganada, mas, em taxas muito lentas (JOSEPH et al., 2019, p. 147).

A distribuição granulométrica das partículas é um fator de relevância na cinética de hidratação, sendo que as partículas mais finas de C_3A são responsáveis por maior fluxo de calor (MINARD et al., 2007; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012). O efeito da distribuição granulométrica pode ser descrito da seguinte forma: quanto mais grossa a partícula de C_3A , maior o alargamento na base do pico exotérmico e menor a intensidade na curva de fluxo de calor (JOSEPH, et al., 2019, p. 156-157). Os autores justificaram que isso ocorreu devido à maior dificuldade de adsorção dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} e pela lenta remoção da etringita formada sob o C_3A . O mesmo efeito foi verificado quando foi alterada a distribuição granulométrica da gipsita na pasta de cimento, promovendo um retardamento na formação do monossulfatoaluminato para a gipsita de distribuição granulométrica mais grossa (BARBOSA et al., 2018, p. 306-308).

Sobre a reatividade do C_3A , em função do polimorfo presente, foi verificado que o ortorrômbico é mais reativo que o cúbico quando adicionado à gipsita (KIRCHHEIM et al., 2018, p. 3-10). Os autores verificaram maior dissolução da gipsita e do C_3A ortorrômbico, bem como um acréscimo na quantidade de etringita formada, porém, ao aumentar o teor de gipsita, este efeito de maior reatividade não foi verificado.

Assim como a gipsita controla a hidratação inicial do C_3A , ela também influencia na hidratação do C_4AF , retardando-a, sendo que a taxa de hidratação é 6 vezes maior para o C_3A em relação ao C_4AF (PLOWMAN; CABRERA, 1984, p. 245-247). No estudo de Cuesta et al. (2015, p. 820-825), a presença da gipsita também altera a formação dos produtos hidratados. Sem a gipsita, o principal hidrato é do tipo hidrogranada, $C_3(A,F)H_6$. Na adição da gipsita ocorreu a formação dos hidratos AFt , hidróxido de alumina amorfo ($Al(OH)_3$) e ao término da gipsita iniciou-se a formação do AFm e outras fases menos cristalinas.

Juntamente com o resultado das medidas da curva de fluxo de calor, calorímetro isotérmico, a DRX na pasta de cimento tem sido empregado e tem colaborado nas análises da cinética de hidratação.

2.3.4 DRX na hidratação do cimento

A DRX na pasta possibilita acompanhar o processo de hidratação “*in situ*” visualizando o consumo das fases cristalinas e a formação de novas fases, seja de forma qualitativa ou quantitativa.

Na análise quantitativa é empregado o método de Rietveld e os valores são expressos em função da massa de cada fase (CHOUDHARY et al., 2015, p. 123), bem como, a fase amorfa C-S-H pode ser calculado através da quantidade de C_3S e C_2S e suas reações químicas de dissolução (SCRIVENER et al., 2004, p. 1543; HESSE et al., 2009, p. 18; JANSEN et al., 2012; Naber et al., 2019).

Outros autores optam por apresentar os resultados em termos qualitativos, avaliando a intensidade relativa dos picos em função do tempo de hidratação (LOTHENBACH; WINNEFELD, 2006; KIRCHHEIM et al., 2018; JOSEPH et al., 2019). Pode-se ainda expressar os resultados considerando a alteração das áreas dos picos em função do tempo (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012, p. 51).

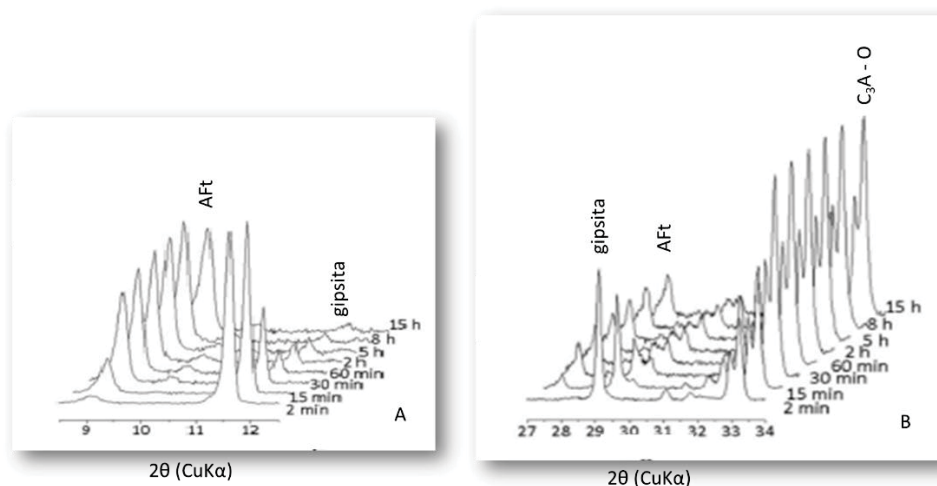
O consumo das quatro principais fases, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , durante a hidratação pode ser observado a partir dos picos de maior intensidade da DRX, desde que não ocorra sobreposição das fases. O mesmo pode ser verificado na formação da etringita, dos monossulfatoaluminatos (AFm_{12} , AFm_{14} e AFm_{16}) e da hidrogranada.

Na Figura 14 encontra-se um exemplo de análise qualitativa da hidratação “*in situ*” através da intensidade dos picos da etringita, gipsita e C₃A ortorrômbico (KIRCHHEIM et al., 2018, p. 11). Na figura 14 (A) é possível observar o acréscimo da AFt até 8 h e a leitura de 15 h já indica um decréscimo na sua formação, enquanto a dissolução da gipsita vai progredindo rapidamente. Por outro lado, o consumo de C₃A ortorrômbico permaneceu quase que constante entre 30 min a 15 h, conforme ilustrado na Fig. 14 (B).

Na Figura 15, está apresentada a medida realizada pela área do pico em função do tempo (QUENNOZ, 2011, p. 20). Para os dois casos foi possível realizar a normalização e apresentar em percentual. Nos processos de dissolução, o pico inicial é considerado o valor máximo, 100%.

No caso das fases que são formadas e depois entram novamente em processo de dissolução, como a etringita, o 100% é considerado o pico de maior intensidade/área, enquanto os picos referentes à formação de fase são considerados 100% ao término da leitura (LOTHENBACH; WINNEFELD, 2006; QUENNOZ, 2011; BERGOLD et al. 2015; BARBOSA et al. 2018).

FIGURA 14 – DIFRATOMETROS DE RAIOS X SOBREPOSTOS PARA ACOMPANHAR A HIDRATAÇÃO DO C₃A ORTORRÔMBICO E GIPSITA, ANÁLISE QUALITATIVA.

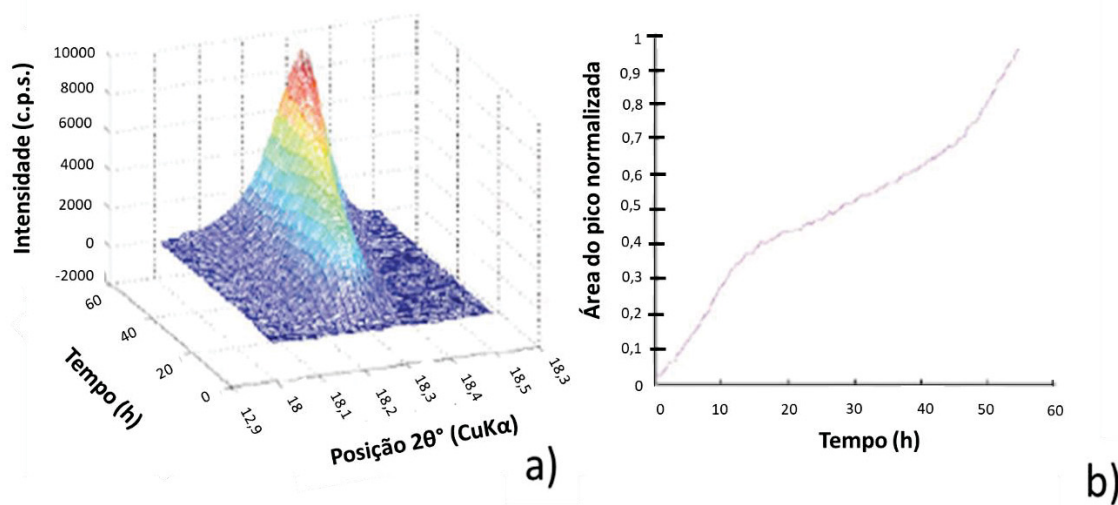


Descrições das imagens: A) intensidade dos picos principais para AFt e gipsita; B) formação do AFt, dissolução da gipsita e C₃A ortorrômbico estável. Análises entre 2 min e 15 h, sob radiação CuKα. FONTE: Adaptado de KIRCHHEIM et. al. (2018).

Na Figura 16 encontram-se os resultados de dissolução da alita, gipsita e C₃A e a formação do monossulfoaluminato, portlandita e etringita. Os tempos de medidas do experimento foram realizadas em até 40 h e os resultados foram normalizados em função da área (BARBOSA et al., 2018, p.308). Ainda na Figura

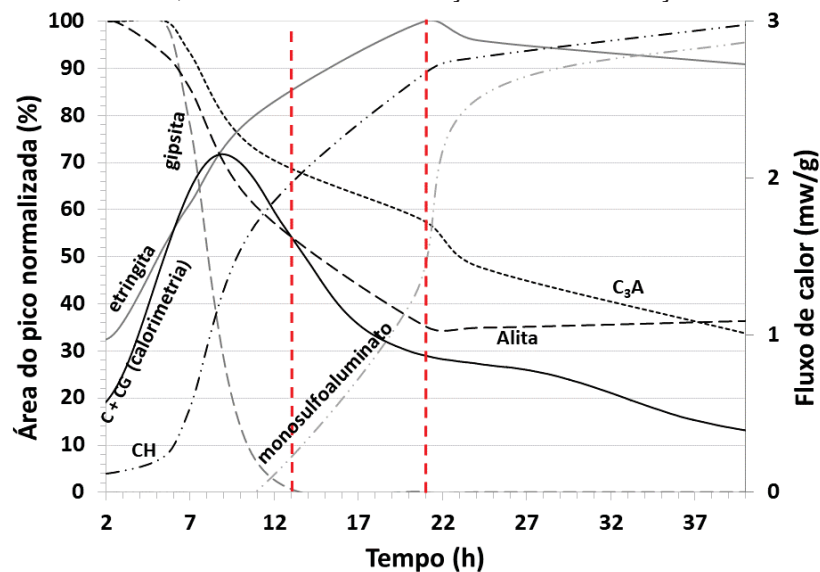
16, está indicada a curva de fluxo de calor da pasta de cimento com relação a/s de 0,46 (BARBOSA et al., 2018, p. 308). As linhas tracejadas em vermelho indicam o término da dissolução da gipsita e a formação contínua de etringita a partir do SO_4^{2-} em solução (denominada como etringita secundária), bem como o início da formação do monossulfoaluminato.

FIGURA 15 – PROCESSO DE TRATAMENTO DE DADOS: A) INTENSIDADE E ÁREA DE FORMAÇÃO DA FASE; B) NORMALIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA ÁREA.



FONTE: Adaptado de QUENNOZ (2011).

FIGURA 16 – ACOMPANHAMENTO DA HIDRATAÇÃO PELA TÉCNICA DE DRX, APRESENTANDO OS RESULTADOS NORMALIZADOS PELA ÁREA DO PICO PRINCIPAL DE CADA FASE, SEJA POR DISSOLUÇÃO OU FORMAÇÃO DE FASE.



FONTE: Adaptado de BARBOSA et al. (2018).

As análises de hidratação nas primeiras horas podem contribuir com o estudo da reologia da pasta de cimento. A cinética de dissolução e de formação de hidratos alteram a consistência da pasta, que, por sua vez, influencia na resistência ao fluxo, modificando parâmetros reológicos como tensão de escoamento e viscosidade em função do tempo.

2.4 REOLOGIA

Muitas vezes é difícil diferenciar um sólido de um fluido, pois seu comportamento depende das substâncias contidas no material. Além disso a origem pode ser natural ou obtida a partir de um processamento tecnológico (MALKIN, 1994, p. 6).

A reologia estuda o fluxo e a deformação dos materiais a partir de solicitações como tensão, deformação (γ) ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em função do tempo (BANFIL, 2003, p. 1). A tensão de cisalhamento (τ), é obtida pela relação da força (F) aplicada tangencialmente sobre uma área (A), de acordo com a equação (8):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Poucos fluidos podem deforma-se irreversivelmente a partir da aplicação de uma tensão, tais como a água e o óleo mineral, denominados como fluidos ideais ou Newtonianos (SCHRAMM, 2006, p. 15-28). Isaac Newton foi o primeiro a expressar a equação que rege a viscosidade (η) para fluidos Newtonianos, conforme equação (9):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad ou \quad \tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (9)$$

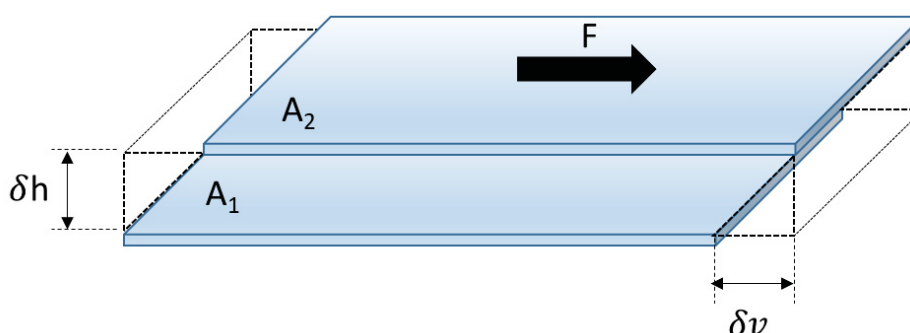
A viscosidade pode ser definida como a facilidade do material ao escoamento constante quando aplicada uma tensão de cisalhamento (OLIVEIRA et al., 2000, p.11). Esta η pode ser denominada como viscosidade dinâmica (SCHRAMM, 2006, p. 23) ou viscosidade aparente (STEFFE, 2006, p. 24).

A taxa de cisalhamento, por sua vez, pode ser compreendida através do modelo de Newton para o fluxo entre duas lâminas paralelas (OLIVEIRA et al., 2000, p.10-12), conforme Figura 17. Primeiramente é necessário considerar um sistema com duas placas de áreas iguais ($A_1=A_2$), com distância infinitesimal

(δh) entre elas e uma força (F) aplicada tangencial em uma das áreas (A_2). A aplicação dessa força promove velocidades distintas nas placas (v_1 e v_2), mas constantes e de mesmo sentido. A diferença entre as velocidades é o gradiente δv . A razão entre os gradientes de velocidade e de distâncias entre placas ($\delta v / \delta h$) é denominada a taxa de cisalhamento.

Os comportamentos reológicos dos fluídos podem ser obtidos através da curva de fluxo que relaciona a aplicação de uma $\dot{\gamma}$. No gráfico é expressa na abscissa, e como resposta obtém-se a τ (na ordenada), ou a tensão é controlada e mede-se a taxa de cisalhamento (SCHRAMM, 2006, p.25-36).

FIGURA 17 – MODELO DE FLUXO ENTRE PLACAS PARALELAS.



FONTE: O Autor (2019).

A redução na viscosidade de um fluído é devida à quebra da estrutura em repouso a partir da aplicação de um cisalhamento, sendo possível através de fatores como: orientação das partículas, estiramento, a deformação e desagregação no sentido do fluxo cisalhante (BARNES, 1997; SCHRAMM, 2006).

2.4.1 Comportamentos reológicos

Os fluídos Newtonianos apresentam comportamento viscosos, sendo que tensões ou cisalhamentos de pequena magnitude são suficientes para iniciar o fluxo. Quando é necessário a aplicação de uma tensão de cisalhamento relativamente alta para que se inicie o fluxo, os fluídos são denominados com fluídos de comportamento viscoplástico (MALKIN, 1994, p. 62-72).

Esta tensão de cisalhamento máxima que sinaliza o início do fluxo é chamada de **tensão de escoamento** (τ_0). O modelo de Bingham foi o primeiro

a introduzir o conceito de τ_0 e de viscosidade plástica (μ) para fluídos não-Newtonianos (BARNES, 1999, p. 137), conforme a seguinte equação (10):

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} + \tau_0 \quad (10)$$

A maior parte dos fluídos apresenta comportamento elástico e viscoso, podendo ser classificados como não-Newtoniano (SCHRAMM, 2006, p.28-37). Alguns exemplos de fluídos não-Newtonianos estudados na reologia são: lubrificantes, dispersões poliméricas, dispersões coloidais e suspensões de partículas. Quando o fluído é submetido a uma $\dot{\gamma}$ constante em função do tempo, e a resposta é uma τ constante, isso indica que o comportamento é independente do tempo (STEFFE, 1996, p. 38). Para os fluídos dependentes do tempo, a τ tende a aumentar ou a diminuir sob $\dot{\gamma}$ constante.

2.4.1.1 Comportamentos independentes do tempo

Nos fluídos Newtonianos a viscosidade não altera com a aplicação da taxa de cisalhamento ou tensão. Esses fluídos também não apresentam modificação na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Como existe a proporcionalidade entre τ e $\dot{\gamma}$ a viscosidade pode ser obtida através da tangente do ângulo de inclinação da curva de fluxo, ou seja: $\eta = \tan \alpha$ (SCHRAMM, 2006, p. 28).

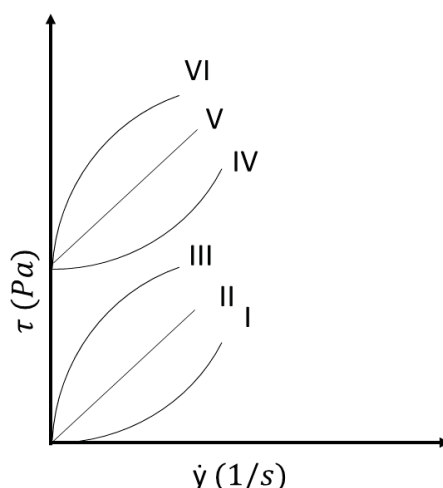
Os fluídos não-Newtonianos (STEFFE, 1996; PILEGGI, 2001; SCHRAMM, 2006) são:

- Bingham - apresentam comportamento idêntico aos fluídos Newtonianos, porém existe neles uma resistência ao fluxo inicial, comportando-se como um sólido, armazenando energia e apresentando pequena deformação, quando a taxa de cisalhamento aumenta e a tensão de cisalhamento ultrapassa a tensão de escoamento e o fluído inicia o fluxo;
- Pseudoplásticos - ao aumentar a taxa de cisalhamento produz-se a diminuição da viscosidade aparente. Isso se deve a uma quebra da estrutura interna irregular do fluído em repouso. A partir do aumento na taxa de cisalhamento ocorre uma tendência de orientação das partículas rígidas no sentido do fluxo;

- Dilatantes - com o aumento na taxa de cisalhamento a viscosidade aparente aumenta. Este comportamento é encontrado em fluídos com elevada concentração de partícula e distribuições granulométricas estreitas, fatores que prejudicam a mobilidade das partículas no fluído;
- Pseudoplástico e dilatantes com tensão de escoamento - para iniciar o fluxo é necessário que a tensão de cisalhamento seja maior que a tensão de escoamento.

Na Figura 18 encontram-se os perfis de curva de fluxo para os comportamentos de fluídos independentes do tempo, expressos em função da taxa e tensão de cisalhamento. Nos perfis I, II e III, a tensão de escoamento é nula, enquanto as curvas IV, V e VI apresentam tensão de escoamento.

FIGURA 18 – PERFIS DE CURVAS DE FLUXO CARACTERISTICOS DOS COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS INDEPENDENTES DO TEMPO.



Descrição da imagem: comportamento reológico independente do tempo, gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento: (I) dilatante; (II) Newtoniano; (III) pseudoplástico; (IV) dilatante com tensão de escoamento; (V) Bingham; (VI) pseudoplástico com tensão de escoamento. Fonte: Adaptado de PILEGGI (2001).

2.4.1.2 Dependentes do tempo

O material é denominado dependente do tempo quando sob uma tensão ou cisalhamento constante apresenta alteração na sua estrutura. Tal fato ocasiona modificação na viscosidade a qual depende do tempo sob solicitação. Ao termino da tensão ou cisalhamento a estrutura continua sendo alterada por

determinado período até retornar à viscosidade inicial antes do início do experimento (MALKIN, 1994, p. 95).

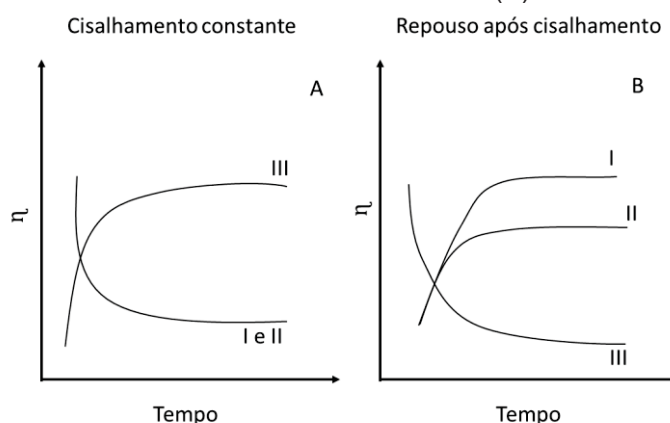
Um fluido é denominado como tixotrópico quando ocorre a diminuição contínua da viscosidade em função do tempo sob um determinado cisalhamento. Ao término desta sollicitação, a amostra recupera a viscosidade inicial (MEWIS; WAGNER, 2009, p. 215). Este tipo de comportamento é muito recorrente em vários produtos industrializados, tais com: tintas, géis, lama de perfuração.

Por outro lado, quando a estrutura inicial não é recuperada, isto significa que a sollicitação promoveu uma quebra irreversível na estrutura. Tal efeito pode ser encontrado na literatura como reomalaxe (BARNES, 1997, p. 11).

Os fluídos anti-tixotrópico ou reopéxico são aqueles em que a viscosidade aumenta com a aplicação do cisalhamento, pois as colisões favorecem a formação de uma estrutura ao invés de quebrá-las, este efeito é recorrente em matérias com propriedades magnéticas (BARNES, 1997, p. 11). Após o término do cisalhamento, o material retorna à viscosidade inicial quando colocado em repouso (SCHRAMM, 2006, p. 37).

Na Figura 19, está apresentado um esquema para ilustrar os três comportamentos dependentes do tempo, tixotrópico, reomalaxe e reopéxico, quando submetidos a um cisalhamento constante (Fig. 19 – A) e durante o período de repouso (Fig. 19 – B).

FIGURA 19 – PERFIS DE CURVAS DE VISCOSIDADE PARA MATERIAIS DEPENDENTES DO TEMPO SOB CISALHAMENTO CONSTANTE (A) E EM REPOUSO (B).

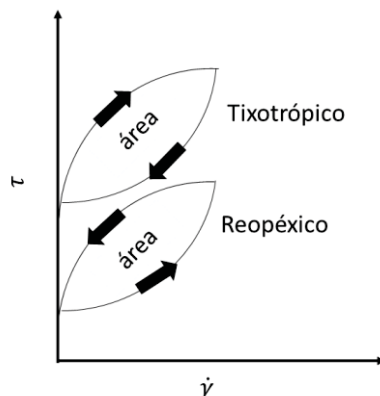


Descrição da imagem: I) fluido tixotrópico, II) reomalaxe e III) reopéxico. Fonte: O Autor (2019).

Uma característica do perfil da curva de fluxo dos materiais dependentes do tempo é a formação de uma área de histerese entre a curva de aceleração e

desaceleração da taxa de cisalhamento, (BARNES, 1997, p. 14), conforme Figura 20.

FIGURA 20 – CURVAS DE FLUXO CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS TIXOTRÓPICOS E REOPÉXICOS.



Descrição da imagem: seta preta inclinada para cima indica aceleração da taxa de cisalhamento e para baixo, a desaceleração. A área entre as curvas é a energia necessária para o decréscimo ou acréscimo na viscosidade do fluido. Fonte: O Autor (2019).

Para os materiais tixotrópicos a curva ascendente apresenta maior tensão de cisalhamento e a descendente menor tensão, sendo que a área interna representa a energia necessária para organizar a estrutura de forma que reduza a sua viscosidade.

No fluido reopéxico ocorre o espessamento com a aplicação do cisalhamento. Assim, o efeito é justamente o contrário do tixotrópico: menores tensões na curva ascendente e maiores na descendente.

Nos materiais cimentícios, durante a hidratação, ocorrem as reações químicas que promovem maior força de coesão entre as partículas. Quando submetidas ao cisalhamento, as ligações são quebradas e a viscosidade diminui. Após um período de tempo em repouso, a hidratação prossegue com um contínuo aumento na viscosidade, evoluído para uma deformação irreversível (STRUBLE; JI, 2001, p. 342-343).

Alguns autores argumentam que existe um período transitório em que a pasta de cimento comporta-se como um fluido tixotrópico (JARNY et al., 2006; ROUSSEL et al., 2006). Roussel et al. (2006, p. 1797-1806) afirmaram que é possível modelar materiais cimentícios como fluido tixotrópico para curtos períodos de tempo, até 30 minutos. Por outro lado, outros autores optaram por não classificar as pastas de cimento como um fluido tixotrópico, apesar de

apresentarem o comportamento dependente do tempo e a diminuição da viscosidade sob cisalhamento para os primeiros minutos de hidratação da pasta (BANFILL, 2006, p. 86; MEWIS; WAGNER, 2009, p. 216).

2.4.1.3 Curvas de fluxo em pasta cimentícias

As partículas de cimento são agentes de resistência ao fluxo, dificultando o escoamento do fluido e aumentando a viscosidade da pasta (PILEGGI, 2001, p. 7).

A pasta de cimento é considerada uma suspensão de partícula, sendo dois os fatores principais que influenciam em seu comportamento: a fração volumétrica de sólidos e o estado de aglomeração ou floculação (STRUBLE; JI, 2001, p. 334).

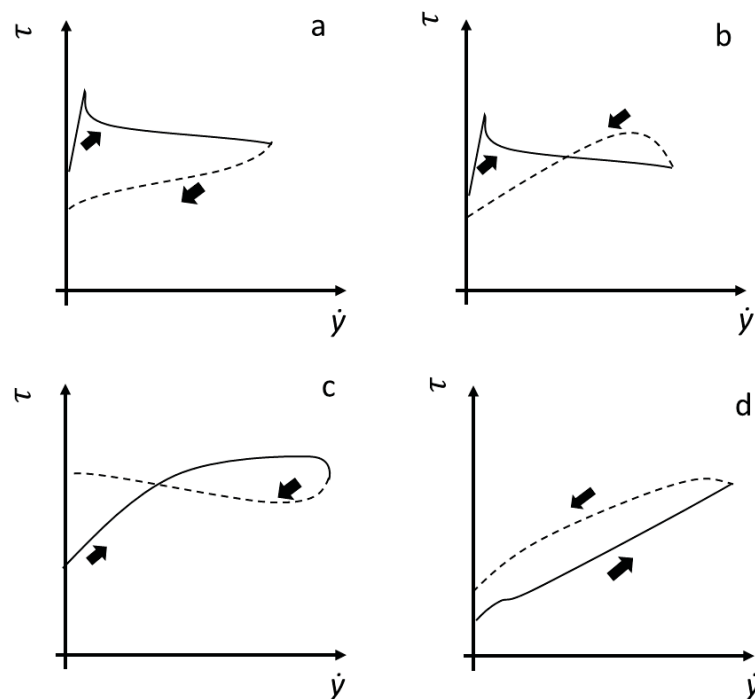
Os valores experimentais obtidos para os parâmetros reológicos de pasta de cimento apresentam uma grande dispersão quando são comparados diferentes trabalhos. Banfill (2003, p. 5) relata que essa discrepância está relacionada principalmente com os seguintes fatores: histórico do cisalhamento, configuração das geometrias de análise, tratamento superficiais das placas paralelas, tempo de solicitação, e propriedades físicas e químicas da pasta de cimento.

Quanto ao histórico de cisalhamento, Yang e Jennings (1995, p. 78) verificaram que a intensidade de mistura em pastas cimentícias pode influenciar no comportamento reológico por um período de até duas horas, no qual menores intensidades de misturas apresentam valores de tensão mais elevados. Essa tensão elevada decorre da presença de aglomerados não dispersos em baixas energias de mistura, que dificultam o fluxo da suspensão. Han e Ferron (2016, p. 278-288) analisaram a influência da velocidade de mistura para um cimento com superplastificante e sem uso do mesmo, sendo empregado tanto técnicas reológicas como de cinética de hidratação. Os resultados obtidos indicam que maiores velocidades de mistura aceleram a cinética de hidratação e diminuem as forças de aglomeração.

De uma forma geral, o perfil das curvas de fluxo, Figura 21, pode ser alterado em função do tempo e em função das condições experimentais (BANFILL, 2003, p. 5; BANFILL, 2006, p. 84) apresentando-se como:

- inicialmente, maiores tensões de cisalhamento na curva ascendente e menores na descendente, Fig. 21 (a);
- com o passar do tempo, o perfil é alterado devido às reações químicas, podendo aparecer pontos de cruzamento (*crossover*) durante a aplicação da taxa de cisalhamento, Fig. 21 (b) e (c). esse efeito é recorrente em cisalhamentos longos possibilitando que as reações químicas e físicas promovam a coagulação e a defloculação;
- com o avanço da hidratação pode ocorrer inversão estrutural como apresentado na Figura 21 (d), comportamento semelhante a curva de fluxo de um fluido reopéxico.

FIGURA 21 – CURVAS DE FLUXO CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS.



Descrição das imagens: seta preta inclinada para cima e linha cheia indicam aceleração da taxa de cisalhamento e seta para baixo acompanhada da linha tracejada, a desaceleração, sendo: a) minutos após a mistura do cimento com a água; b) e c) perfis de *loop* com pontos de cruzamento; e d) pode ocorrer em amostras com tempo superior a 30 min dependendo do tipo de cimento. Fonte: Adaptado de Banfill (2006).

Existem várias equações reológicas que podem ser utilizadas para calcular parâmetros como viscosidade e tensão de escoamento em pasta de cimento (BANFILL, 2006, p. 81; VIKAN, 2007; p. 1502), porém as mais recorrentes na literatura são: Bingham apresentada na equação (10), Herschel

Bulkley na equação (11), Bingham modificado na equação (12) e Casson na equação (13):

$$\tau = \tau_0 + A.\dot{\gamma}^B \quad (11)$$

$$\tau = \tau_0 + \mu.\dot{\gamma} + B\dot{\gamma}^2 \quad (12)$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu}.\dot{\gamma} \quad (13)$$

onde A e B são constantes e advindos de parâmetros dos materiais.

Na Tabela 3 é possível observar alguns trabalhos de reologia que empregaram o teste de fluxo cisalhante em pasta de cimento, sendo indicado o modelo reológico utilizado na análise dos resultados, a curva utilizada para a obtenção dos parâmetros como viscosidade e tensão de escoamento, aditivo empregado, geometria de ensaio e se foram realizados em conjunto análises da área de histerese e da hidratação da pasta de cimento.

TABELA 3 – TRABALHOS ENTRE 2000 E 2019 EMPREGANDO FLUXO CISALHANTE EM PASTAS CIMENTÍCIAS.

Ano	Autores	Modelo Matemático	Período da Curva	Geometria	Aditivo	Hidratação até 1 dia	Área de histerese
2000	Cyr et al.	Herschel Bulkley	Curva descendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2001	Ferraris et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2004	Nehdi; Rahman	Bingham/Bingham Modificado/ Casson/Herschel Bulkley	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2004	Papo; Piani	Não empregado	Curva descendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2005	Jamy et al.	Bingham/Herschel Bulkley	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2006	Maruya et al.	Não empregado	Curva ascendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2006	Fernandez-Altable; Casanova	Não empregado	Curva descendente	Não especificado	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2007	Vikan et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Calorimetria	Sim
2009	Nehdi; Martini	Bingham	Curva descendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2010	Tregger et al.	Não empregado	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2011	Jayasree et al.	Não empregado	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Sim
2012	Garcia-maté et al.	Não empregado	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2012	Betoli et al.	Não empregado	Curva ascendente	Placas paralelas	Superplastificante	Calorimetria	Sim
2013	Vance et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Sem aditivo	Não avaliou	Não utilizou
2014	Bentz et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Sem aditivo	Não avaliou	Não utilizou
2014	Yahia	Bingham/Herschel Bulkley	Máximo cisalhamento	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2015	Cardoso et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Sem aditivo	Não avaliou	Não utilizou
2015	Vance et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Sem aditivo	Não avaliou	Não utilizou
2015	Kalet; Grzeszczyk	Bingham	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Sim
2016	Damineli et al.	Casson	Máximo cisalhamento	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2016	Ng, Justnes	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Calorimetria	Sim
2016	Han; Ferron	Não empregado	Curva descendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Calorimetria	Não utilizou
2016	Choi et al.	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2016	Ma et al.	Herschel Bulkley	Curva ascendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2017	Stefancic et al.	Não empregado	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Calorimetria	Não utilizou
2017	Colombo	Bingham	Curva descendente	Placas paralelas	Superplastificante	Calorimetria	Sim
2018	Robert et al.	Bingham/Herschel Bulkley	Curva descendente	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou
2018	Zhang et al.	Não empregado	Curva ascendente	Não especificado	Superplastificante	Potencial Zeta	Não utilizou
2018	Barbosa et al.	Não empregado	Máximo cisalhamento	Placas paralelas	Sem aditivo	Calorimetria e DRX	Não utilizou
2019	Fey; Asghari	Bingham Modificado	Não especificado	Cilindros concêntricos	Superplastificante	Não avaliou	Não utilizou

A partir da Tabela 3 é possível observar que, quando empregado, o modelo mais recorrente para obtenção da viscosidade plástica é o de Bingham, e, em seguida, o de Herschel Bulkley.

De um modo geral, estes e outros modelos são aplicados na curva de desaceleração da taxa de cisalhamento (Tabela 3, coluna 4). Isto ocorre porque os modelos (equações 3 a 6) não contemplam a quebra da estrutura cisalhada, sendo necessário aplicar em apenas uma parcela da curva de fluxo, transformando em uma curva de fluxo de Bingham e possibilitando o emprego de diversos modelos para ajustes (BANFILL, 2006, p. 88). É possível realizar os experimentos e não utilizar estes modelos, mas isto dificulta a comparação dos resultados com outros trabalhos na literatura.

Os tipos de geometrias utilizadas nos experimentos de curva de fluxo podem variar. As de maior recorrência são, contudo, as placas paralelas e os cilindros concêntricos, conforme as pesquisas apresentadas na Tabela 3.

Em relação à utilização de aditivos em pastas de cimento, apenas 16,66% dos trabalhos analisados não utilizaram aditivos, 3,33% referentes a um copolímero de acetato de vinila-etileno (EVA) e os 80% restantes utilizaram aditivos superplastificantes.

A avaliação da hidratação conjunta com a reológica foi realizada em 26,66% dos trabalhos, sendo divididos em: 3,33% com a análise do potencial Zeta, 3,33% empregando calorimetria e DRX na pasta, os 20% restantes empregaram apenas calorimetria. Por outro lado, cerca de 73% dos trabalhos analisados não realizaram experimentos para acompanhar a hidratação das pastas.

A área de histerese pode ser utilizada como uma informação de resistência ao fluxo da pasta: quanto maior a área de histerese, maior é a energia despendida para que ocorra a ruptura dos aglomerados ou de produtos hidratados. Apenas 20% dos trabalhos apresentados na Tabela 3 analisaram a área de histerese obtida nas curvas de fluxo. Vikan et al. (2007; p. 1510) concluiu que a resistência ao fluxo está relacionada principalmente a três fatores: a composição química do cimento, a quantidades de C_3A e C_3S , a finura e os teores de superplastificante, o qual pode retardar o período de hidratação.

Até o momento é possível observar que o comportamento reológico da suspensão cimentícia é complexo e depende das condições de contorno dos

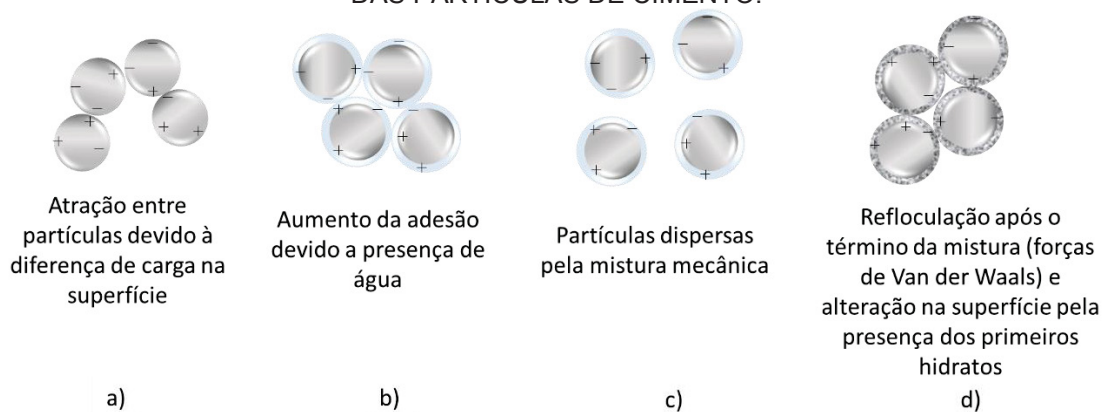
experimentos, assim como das propriedades físicas e químicas dos cimentos, as quais serão discutidas nos itens seguintes.

2.4.2 Propriedades físicas na pasta de cimento

Os aspectos físicos que interferem no comportamento reológico de uma suspensão são o tamanho das partículas, a área superficial específica, o empacotamento, a densidade, bem como a fração volumétrica de sólidos.

O tamanho das partículas influencia nas forças atuantes na suspensão, quando milimétricas as forças predominantes são gravitacionais, já submicrométricas e micrométricas atuam as forças de superfície (OLIVEIRA *et al.*, 2000, p. 138). No caso das pastas cimentícias, as forças superficiais são predominantes. As forças superficiais podem ser de Van der Waals ou de repulsão, forças eletrostáticas, e, ainda, as partículas inferiores a 10 μm estão sujeitas a forças como o movimento browniano (YANG *et al.*, 1997). Na Figura 22 está apresentado um esquema para as forças de atração entre as partículas de cimento e a interação antes do contato com a água até a formação dos primeiros hidratos.

FIGURA 22 – DESENHO ESQUEMÁTICO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS DE CIMENTO.



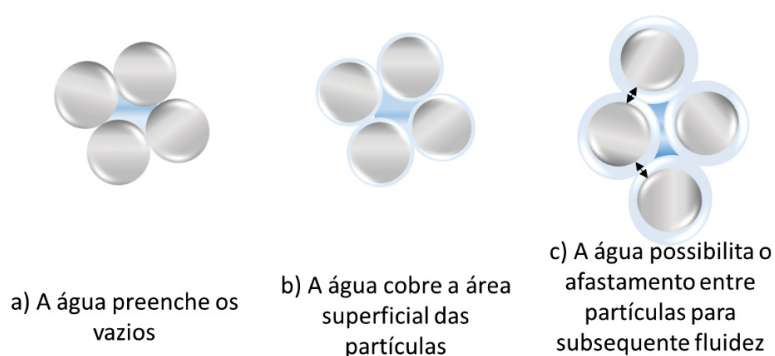
Fonte: Adaptado de STRUBLE e JI (2001, p. 343).

Devido à presença de diferentes fases no cimento, a força de atração é elevada (Fig. 22 - a). A presença de água pode ainda atuar como que intensificador destas forças de atração (Fig. 22 - b). A partir da aplicação de uma taxa de cisalhamento ocorre a dispersão das partículas (Fig. 22 - c). Ao término

da aplicação da taxa de cisalhamento ocorre a tendência de floculação das partículas devido à atração das forças de Van der Waals e pela formação dos primeiros hidratos (STRUBLE; JI, 2001, p. 343 – 344).

A área superficial específica (ASE) influencia no estado de dispersão da suspensão: quanto menor o diâmetro da partícula, maior a área superficial resultante. Isso implica diretamente na demanda de água, conforme a Figura 23, pois a água primeiramente preenche os vazios, Figura 23 (a), depois recobre as partículas, Figura 23 (b), para posteriormente afastá-las, Figura 23 (c), e, finalmente, possibilitar o fluxo no sistema (OLIVEIRA et al., 2000, p. 143).

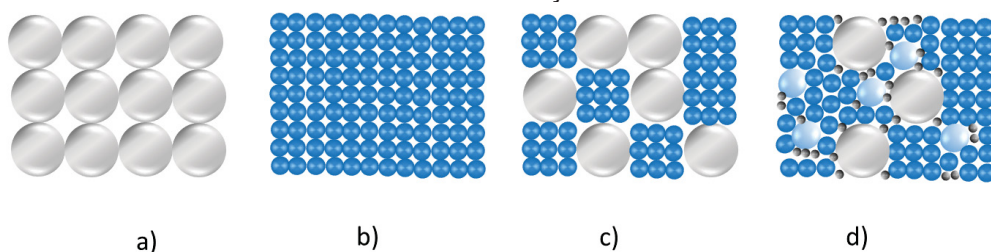
FIGURA 23 – A AÇÃO DA ÁGUA NA ESTRUTURA GRANULAR DA PASTA DE CIMENTO PARA O DISTANCIAMENTO ENTRE PARTÍCULAS COM INTUITO DE POSSIBILITAR O FLUXO.



Fonte: O Autor (2019).

O efeito de tamanho de partículas e o aumento da área superficial específica podem ser observado na Figura 24.

FIGURA 24 – EMPACOTAMENTO DE PARTICULAS: A) E B) MONODISPERSÕES, C) POLIDISPERSÃO FORMADA A PARTIR DE DUAS MONODISPERSÕES, D) POLIDISPERSÃO.



Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 24 (a) e (b) são apresentadas duas monodispersões, com partículas de mesmo tamanho, sendo as partículas da Fig. 24 (a) muito maiores

do que as da Fig. 24 (b). Esta, com maior área superficial precisará de maior quantidade de água para que seja possível iniciar um fluxo, em relação a primeira monodispersão. A Figura 24 (c) está apresentada uma polidispersão composta por duas monodispersões, enquanto a Figura 24 (d) é uma polidispersão.

Fernandez (2008, p. 199) avaliou a influência das partículas de C_3S sintetizadas em relação às distribuições granulométricas muito estreitas. A autora concluiu que, no período de dissolução e de precipitação (molhagem), apresentaram maior calor liberado as partículas de C_3S com maior a área superficial e maior concentração de defeitos nos grãos. As partículas menores também apresentaram maior calor liberado no período de indução e iniciaram antes o período de nucleação e de crescimento dos hidratos. Na fase de aceleração, as partículas mais finas resultaram em elevadas taxas de nucleação e de crescimento. O mesmo estudo granulométrico poderia ser aplicado em relação ao comportamento reológico para as distintas distribuições granulométricas, tanto desta fase, C_3S , como nas demais fases do clínquer, e ainda para as pastas cimentícias.

O empacotamento de partículas é possível quando utilizadas polidispersões, cujas partículas menores preenchem os vazios das maiores e assim progressivamente, até que a quantidade de vazio seja a menor possível. O máximo fator de empacotamento (P_f) teórico possível é o de 0,74 obtido na estrutura hexagonal compacta e cúbica de face centrada (PILEGGI, 2001, p. 18).

A densidade específica das partículas (ρ), seja de um único material ou mais dentro de uma composição, também influencia na demanda de água, pois se deve evitar que ocorra segregação de partículas na suspensão. A densidade, assim como a área superficial específica são propriedades importantes para o cálculo da área superficial volumétrica (ASV) em suspensões de partículas (OLIVEIRA et al., 2000, p. 152-154).

A influência da distribuição granulométrica, da área superficial específica e das densidades das partículas no comportamento reológico foram avaliadas em sistemas de cimento com adição de cinza volante, sendo que as variações físicas foram realizadas na adição (BENTZ et al., 2012, p. 409). Os autores concluíram que os fatores críticos foram: a densidade e a área superficial específica, pois apresentaram maior impacto no comportamento reológico, aumentando a tensão de escoamento e a viscosidade.

Outro estudo com pastas de cimento foi realizado utilizando a substituição em diferentes teores de partículas de alumínio submicrométrica, com 80% das partículas entre 0,4 a 0,7 μm , sendo substituído o valor de adição em massa pelo cimento e com uso de superplastificante (STEFANCIC et al., 2017, p. 264). Neste caso, o maior impacto no comportamento reológico foi devido à alteração da área superficial específica das composições.

Recentemente foi avaliado o efeito da distribuição granulométrica da gipsita no comportamento reológico e na hidratação da pasta de cimento (BARBOSA, et al. 2018, p. 304-310). A distribuição mais fina da gipsita aumentou o calor liberado e acelerou as reações, com maior velocidade na formação de etringita inicial, e o comportamento reológico acarretou em maior tensão de escoamento e maior viscosidade aparente da pasta.

A viscosidade relativa das suspensões pode ser estimada com base no volume de sólidos (V_s). Existem várias equações semi-empíricas para efetuar este cálculo (DAMINELI et al., 2016, p.13), sendo que uma das mais recorrentes em materiais cimentícios é a equação (14) proposta por Kriger-Dougherty (MANSOUTRE et al., 1999; BENTZ et al., 2012; STEFANCIC et al., 2017):

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_c} = \left(1 - \frac{V_s}{V_{sm}}\right)^{-[\eta]V_{sm}} \quad (14)$$

onde η_r é a viscosidade relativa, η_s é a viscosidade aparente da suspensão medida, η_c é a viscosidade da fase contínua (solução de poros ou fase líquida), $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da partícula e V_{sm} , a máxima fração volumétrica de empacotamento.

O modelo de distância de separação entre partículas (IPS) também influencia no comportamento reológico, apresentando correlação com a viscosidade da pasta. Quanto maior o IPS, mais fácil é a movimentação entre as partículas resultando em baixas viscosidades. É possível calcular a distância (D) considerando que as partículas estão em contato ($D=0$), ou seja, quando o fluido ainda é insuficiente para separar as partículas (OLIVEIRA et al., 2000, p. 152-154). Para os demais modelos, as partículas só estarão em contato quando o líquido for nulo.

No cálculo do IPS é necessário obter o P_f , estes por sua vez considera não apenas o V_s da composição, mas também a distribuição granulométrica, a partir da qual se obtêm a fração de poros do sistema (P_{of}). A ASV é calculada a

partir da ρ e da ASE. O cálculo do IPS conforme proposto por Funk e Dinger (1994, p. 121 a 145) está apresentado na equação (15):

$$IPS = \frac{2}{ASV} * \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1-p_{of}} \right) \right] \quad (15)$$

A principal vantagem do IPS em relação aos modelos sem-empíricos que consideram a fração volumétrica de sólidos, é que ele é sensível a alterações na distribuição granulométrica. Pequenas alterações na distribuição granulométrica podem impactar no comportamento reológico de suspensões concentradas (FUNK;DINGER, 1994, p. 144).

Damineli et al. (2016, p. 8-19) calculou o IPS para composições de cimentos puros e com adições, bem como de materiais inertes como *filler* calcário e quartzo. Nesse estudo, os autores utilizaram aditivo dispersante para diminuir o consumo de água, aumentando consideravelmente a fração de sólidos. A partir do IPS foram calculados também a interferência de partículas menores sobre as partículas maiores, os resultados apresentaram excelente coeficiente de correlação com a viscosidade plástica nas pastas analisadas.

Considerando os aspectos físicos que influenciam no comportamento reológico de uma suspensão cimentícia, é fundamental realizar a caracterização das matérias primas. Faz-se isso para obter parâmetros como tamanho das partículas, área superficial específica e densidade de massa específica. Porém, as propriedades químicas também podem influenciar no comportamento reológico, conforme será visto na sequência.

2.4.3 Propriedades químicas na pasta de cimento

Os aspectos químicos que afetam as suspensões cimentícias são: a proporção entre fases constituintes; a estrutura cristalina (polimorfos) e as interações de superfície; dissolução e adsorção das partículas reagentes e interações com aditivos, contudo, este último não será abordado na presente pesquisa.

A proporção entre as fases que constitui o cimento é um aspecto muito dependente do processo de produção e das adições empregada no cimento, conforme visto no item 2.1. Nesse contexto, cresce a produção de novos ligantes

cimentícios para a redução do CO₂, aumentando consideravelmente a quantidade de materiais a serem estudados (LUDWIG; ZANG, 2015, p. 24).

Alguns trabalhos avaliaram alterações de composição de clínques industriais no comportamento reológico (GRIESSER, 2001; VIKAN et al., 2007), mas, vinculados a uma análise de eficiência de superplastificantes. Por outro lado, são facilmente encontrados trabalhos que analisam o efeito de adições como: cinza volante (GRZESZCZYK; LIPOWSKI, 1997; FERRARIS et al., 2001; BENTZ et al., 2012; VANCE et al., 2013), escória de alto forno (PARK et al. 2005; HWANG et al., 2009; KASHANI et al., 2014), *filler* calcário (MIKANOVIC; JOLICOEUR, 2008; GUNNELIUS et al. 2011; VARHEN et al., 2016) entre outros.

A estrutura cristalina das fases está principalmente relacionada ao tipo de resfriamento para o C₃S e C₂S, e a quantidade de substituição no caso do C₃A e C₄AF, conforme visto no item 2.2. Porém, apenas dois trabalhos foram encontrados na literatura que correlacionassem o tipo de polimorfo com o comportamento reológico (HODNE; SAASEN, 2003, p. 1-4; KIRCHHEIM et al., 2010, p. 177-189).

No trabalho de Hodne e Saasen (2003, p. 4) foi avaliada a alteração da viscosidade sob uma taxa de cisalhamento constante e para dois polimorfos do C₃S, com e sem a adição da gipsita. Os autores concluíram que o C₃S monoclinico foi mais reativo que o triclínico.

O efeito da estrutura cúbica e ortorrômbica do C₃A na reologia, para o período de 4 a 9 min, após o contato com a água, foi avaliado pelo ensaio oscilatório por Kirchheim et al. (2010, p. 182, 188). Os resultados indicaram que o C₃A ortorrômbico apresentou um maior acréscimo no módulo de armazenamento em relação à pasta com C₃A cúbico. O polimorfo ortorrômbico apresentou maior perda de fluidez do que o cúbico no tempo analisado.

O processo de dissolução e adsorção está diretamente relacionado ao contato do cimento com a água e influencia na hidratação das pastas cimentícias, item 2.3. Também, dependendo da composição do cimento pode aumentar ou diminuir o período de indução e antecipar ou retardar as reações de aceleração.

As medidas reológicas são possíveis justamente pela presença do período de indução, momento em que a taxa de hidratação é baixa e a reologia altera constantemente desde a mistura (BANFILL, 2006, p. 67). O período das

medidas reológicas, de modo geral, pode ser realizado em até 3 horas após o contato com a água. No trabalho de Vikan et al. (2007, 1504) o início da secagem das pastas de cimento variou de 1h40 min a 2h50 minutos.

O estudo da influência da composição química na reologia de pastas cimentícias ainda é incipiente quando se trata das fases puras. Nesta perspectiva o processo de síntese das fases e a análise reológica possibilita um avançar nos estudos de pastas de cimento, desde as pastas com fases puras, suas interações na presença de gipsita, sistemas com três fases até obter formulações semelhantes aos cimentos comerciais.

A avaliação reológica a partir do ensaio de fluxo em conjunto com as análises de hidratação da pasta por calorimetria isotérmica e DRX, contribui para a compreensão dos resultados de forma consistente, sendo também uma abordagem inovadora para trabalhos de reologia na área de cimento.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Tendo em vista o objetivo do trabalho, analisar a influência físico-química das fases do clínquer no comportamento reológico das pastas de cimento, o programa experimental foi dividido em cinco etapas.

A primeira etapa foi a caracterização das matérias primas utilizadas na síntese das quatro principais fases do clínquer, sendo elas: C_3S e alita, C_2S , C_3A e, por fim o C_4AF .

Em seguida, foi determinado um protocolo de síntese para cada fase. Estes são os resultados finais de vários processos executados. Para avaliar a composição química do material após cada síntese foi empregada a técnica de DRX e utilizou-se o método de Rietveld para a análise quantitativa. Uma vez que os protocolos sínteses foram estabelecidos iniciou-se a produção em bateladas.

A caracterização físico-química de cada fase foi realizada após a homogeneização de todas as bateladas.

A gipsita, a qual é empregada no cimento para controlar o tempo de secagem, influenciando diretamente na hidratação do C_3A , também foi caracterizada nesta etapa.

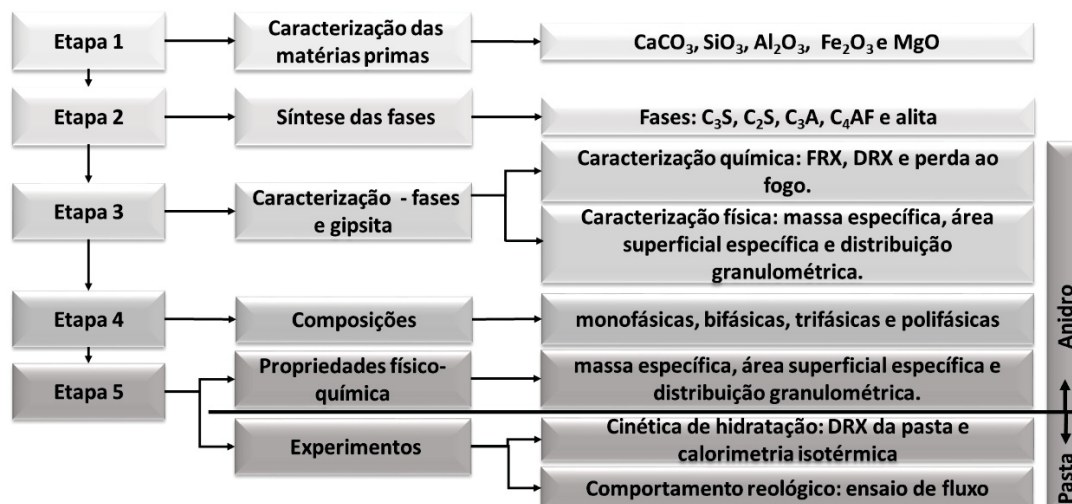
Com a caracterização dos materiais foi possível elaborar as composições que foram divididas em: composições monofásicas, apenas as fases isoladamente; composições bifásicas, com intuito de avaliar a interação de cada fase com a gipsita; trifásicas, isolando a influência entre aluminatos (C_3A e C_4AF) e a gipsita; e, por último, polifásicas, formadas por diferentes proporções entre as fases, utilizando como referência cimentos comerciais, com o teor fixo de 4% para a gipsita.

Na sequência, foi possível realizar os experimentos nas pastas para avaliação tanto da cinética de hidratação, como do comportamento reológico.

Na Figura 25 encontra-se apresentado o fluxograma do programa experimental com todas as etapas desenvolvidas na tese⁷.

⁷ Todo o processo de síntese e os experimentos foram executados no centro de pesquisa da Votorantim Cimentos, exceto, e o Reômetro Rotacional, realizado no laboratório do Lame - Instituto Lactec. Todos os experimentos e resultados obtidos nesta pesquisa foram realizados e tratados pela própria autora.

FIGURA 25 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS.



FONTE: O Autor (2019).

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

Os materiais empregados no presente trabalho foram de elevada pureza, grau para análise (PA). Na síntese do C_2S e C_3S foram utilizados carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e sílica amorfa (SiO_2). As quantidades para a obtenção do C_3S foram calculadas em função dos teores de cal livre (CaO) e SiO_2 na proporção de 3:1 mol, respectivamente.

Para a produção do C_2S , a relação foi de 2 mol de CaO e 1 mol de SiO_2 . Na produção da alita foi utilizada a mesma razão em mol de CaO e de SiO_2 empregada no C_3S , porém calculada para 98%, sendo os 2% restantes empregados com a adição MgO.

Na confecção do C_3A foram utilizados o $CaCO_3$ e o óxido de alumínio (Al_2O_3) e, para o C_4AF , foi acrescentado o óxido férrico (Fe_2O_3). A proporção dos materiais para o C_3A foi de 3 mol de CaO e 1 mol de Al_2O_3 . Para a obtenção do C_4AF , utilizou-se 4 mol de CaO, 1 mol de Al_2O_3 e 1 mol de Fe_2O_3 .

Na Tabela 4 encontram-se as porcentagens em relação a massa dos insumos utilizada na síntese de cada fase, a relação molar dos materiais foi apresentada na Tabela 1.

A pureza dos materiais foi verificada pelas análises de FRX e de DRX. A finura também foi verificada, pois é uma variável que interfere no processo de síntese. Assim, foi utilizado o processo de peneiramento aerodinâmico. O

detalhamento dos equipamentos, parâmetros e o tratamento dos dados encontram-se apresentados nos itens seguintes.

TABELA 4 – PORCENTAGEM EM MASSA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS COMPOSIÇÕES PARA A PRODUÇÃO DAS FASES.

Porcentagem em massa das composições empregadas na síntese das fases					
Fases do Clínquer	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
C ₃ S	73,7	26,3	-	-	-
C ₂ S	64,9	35,1	-	-	-
C ₃ A	62,33	-	37,77	-	-
C ₄ AF	46,1	-	21,0	32,9	-
Alita	72,22	25,78	-	-	2

FONTE: O Autor (2019).

3.1.1 Fluorescência de raios X, FRX

A FRX é uma técnica consolidada para análise de materiais e amplamente utilizada na linha de produção de cimentos (BOUCHARD et al., 2011, 185). A análise pode ser quantitativa ou semi-quantitativa, é elementar, sendo os elementos maiores expressos em óxidos equivalentes.

O equipamento de FRX utilizado foi *Magix Pro* da Philips e as condições experimentais foram: tubo de Ra (rádio), tensão de 30 kV para elementos leves e 50 a 70 kV para elementos pesados, corrente de 10 µA. Na confecção das pastilhas foi utilizado 6 g de fundente tetraborato de lítio e 1 g do material de interesse.

Posteriormente as amostras foram encaminhadas para o equipamento Katanax, a fim de realizar a fusão. O aquecimento foi gradativo, com taxa de 10 °C/min, iniciando em 850 °C até 1050 °C. Após o resfriamento da pastilha foi realizado o teste do FRX. Os ensaios foram realizados em triplicatas e o software utilizado para tratamento dos resultados foi o Super-Q e os dados foram normalizados para 100% a partir do resultado de perda ao fogo (NBR NM 18, 2012).

3.1.2 Difração de raios X, DRX

A caracterização por DRX foi realizada no equipamento X'PERT Pro MPD da Philips, com radiação de CuKα ($\lambda=1,54187 \text{ \AA}$), com corrente de 40 µA,

tensão de 40 kV, passo angular de coleta de $0,017^\circ$ em 2θ , e intervalo angular de 7° a 70° (em 2θ). As amostras foram moldadas manualmente no recipiente de material anidro com as partículas com dimensões inferiores a $100\ \mu\text{m}$. Foram feitas três amostras para cada material. Para o tratamento dos resultados foi utilizado o software High Score Plus (Malvern Panalytical), versão 3.0d.

3.1.3 Finura

A finura das fases influencia as reações de clinquerização. Com o aumento da finura, as reações podem ser aceleradas, melhorando a homogeneização e diminuindo a variabilidade (SORRENTINO, 2011, p. 618).

Para verificar a finura dos materiais empregados foi determinado o índice de finura, conforme a NBR 12826 (2014), utilizando o peneiramento aerodinâmico e uma peneira $75\ \mu\text{m}$. Foi utilizado o peneirador aerodinâmico da Hosokawa Alpine, modelo: 200 LS-N. O índice de finura é verificado a partir da pesagem do material retido em relação à massa total analisada, sendo dado em porcentagem. O ensaio foi repetido três vezes para cada reagente.

3.2 SÍNTESE DAS FASES

Para cada fase do clínquer foram realizados os processos de síntese, em até a obtenção segura da fase. Neste capítulo estão detalhados apenas os processos finais para cada uma destas: C_3A , C_4AF , C_2S , bem como o C_3S e a alita. A síntese das fases pode ser dividida em: elaboração dos nódulos, sinterização e moagem, e, por fim, o resfriamento e o armazenamento.

Alguns dos testes preliminares encontram-se mostrados no Apêndice 1 de (A) até (C), sendo avaliados os seguintes aspectos: A) processo de homogeneização do material em pó (CaCO_3 e SiO_2): via úmida e via seca para a obtenção de C_3S ; B) influência do número de nódulos no processo de sinterização do C_3S : 6 e 28; e, C) influência do tempo de queima e da quantidade de nódulos na formação do C_3S para a temperatura de 1600°C .

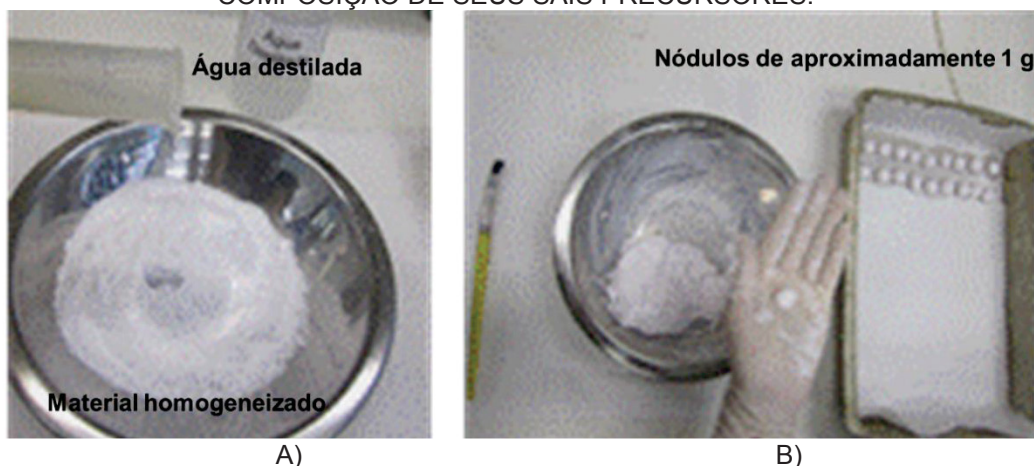
3.2.1 Confeção dos nódulos

Os materiais foram pesados em balança analítica com precisão de quatro casas decimais (0,0001 g), marca OHAUS. Posteriormente, foram armazenados em um recipiente plástico com tampa, vedado com fita adesiva para a homogeneização manual, sob tempo de agitação de 5 minutos.

A cada um minuto completo de homogeneização o material foi submetido ao impacto contra a bancada a fim de retirar os particulados aderidos nas laterais do recipiente.

Na sequência, foi adicionada a água destilada para a moldagem dos nódulos com, aproximadamente, 1 g cada, de acordo com o ilustrado nas Figuras 26 (A) e (B).

FIGURA 26 – IMAGENS ILUSTRATIVAS DOS MATERIAIS EM DUAS ETAPAS DA CONFEÇÃO DOS NÓDULOS, NO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO, A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DE SEUS SAIS PRECURSORES.



Descrição das imagens: a) adição de água destilada no material seco homogeneizado; b) confecção dos nódulos de 1 g. FONTE: O Autor (2019).

Foram utilizados dois tipos de cápsulas de platina: uma cápsula com volume de 130 mL, e duas cápsulas com 30 mL. As quantidades de nódulos utilizados por cápsula e a relação a/s para a confecção dos nódulos encontram-se apresentados na Tabela 5.

A quantidade de nódulos por cápsula afetou significativamente o resultado da síntese, conforme Apêndice 1 - B e C, aumentando a quantidade de polimorfos e CaO livre remanecente. Contudo, para possibilitar uma quantidade significativa de amostra optou-se por realizar várias bateladas, em alguns casos usando cápsulas de tamanho diferentes e quantidades diferentes de nódulos

(C₃S, C₃A e Alita), mesmo sabendo que a quantidade de nódulos afeta no processo de sinterização.

TABELA 5 – RELAÇÃO ÁGUA/SÓLIDO PARA A PRODUÇÃO DOS NÓDULOS DE CADA FASE, QUANTIDADE DE NÓDULOS COLOCADOS EM CADA CÁPSULA DE PLATINA.

Fases do Clínquer	Água destilada/material sólido (%)	Número de cápsula de 130 ml - quantidade de nódulos	Número de cápsula de 30 ml - quantidade de nódulos
C ₃ S	0,88	1 - 30	1 – 15
C ₂ S	0,88	-	5 - 20*
C ₃ A	0,78	1 - 40	1 – 20
C ₄ AF	0,66	-	2 – 20
Alita	0,88	1 - 40	2 – 20

* utilizado cadinho de porcelana, pois a máxima temperatura empregada na síntese do C₂S foi de 1100 °C. FONTE: O Autor (2019).

Todas as amostras após a confecção dos nódulos foram encaminhadas para a estufa com 100 °C por um período de 24 h antes da queima, com intuito de realizar a secagem previa antes do processo de sinterização. Tal fato é relevante, pois pode ocasionar interferência no processo de queima, como exemplo: a rápida remoção da água devido à elevada temperatura de descarbonatação (950 °C) pode gerar fissura e rompimento dos nódulos.

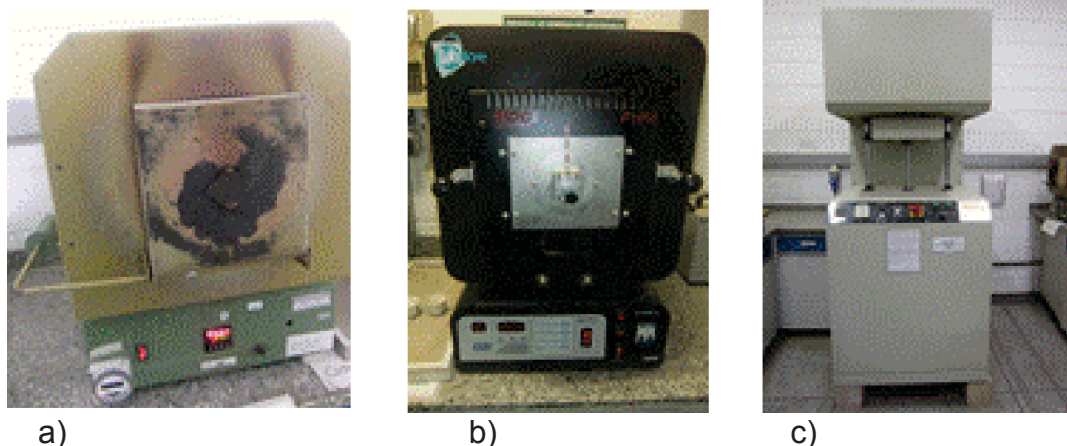
3.2.2 Procedimento de Sinterização

Os equipamentos utilizados, foram: forno mufla com temperatura de queima de 950 °C para a descarbonatação e para a síntese do C₂S, mostrado na Figura 27 (a); um forno EDG da Labstore, F 1800, com capacidade térmica até 1600 °C para a produção do C₃S, Figura 27 (b); e um forno Jung, modelo 0916, com temperatura máxima de 1500 °C para a produção do C₃A, C₄AF e alita, Figura 27 (c).

Na Tabela 6 são apresentados, para cada fase, o número de queimas, referente ao processo de sinterização, o número de bateladas, indicando as repetições, a temperatura máxima utilizada em cada sinterização e a temperatura do forno no momento de retirada da amostra. A primeira queima foi realizada com as fases moldadas em nódulos, enquanto na segunda queima os materiais foram moídos. Isto possibilitou o uso de uma maior quantidade de material nos cadinhos e reduziu o número de bateladas para a segunda queima,a

qual foi empregada apenas para a alita C_2S e C_3A , com o objetivo de reduzir a CaO livre.

FIGURA 27 – FORNOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES PARA OBTENÇÃO DAS FASES DO CLÍNQUER.



Descrição das imagens: a) forno mufla com temperatura de 950 °C; b) forno EDG, F1800, com temperatura máxima de 1600 °C e c) forno Jung, com temperatura máxima de 1500 °C. FONTE: O Autor (2019).

TABELA 6 – NÚMEROS DE QUEIMA E BATELADAS PARA CADA FASE, TEMPERATURA MÁXIMA EMPREGADA NA SINTERIZAÇÃO E A TEMPERATURA DO FORNO NA RETIRADA DA AMOSTRA.

Fases	1° queima - n° de bateladas	T _{max} (°C)	T (°C) do forno na retirada da amostra	2° queima - n° de bateladas	T _{max} (°C)	T (°C) do forno na retirada da amostra
C_3S	2	1600	1600	-	-	-
C_2S	4	950	950	1*	1100	950
C_3A	7	1300	1100	1	1300	1100
C_4AF	7	1300	1100	-	-	-
Alita	10	1450	1450	2	1450	1450

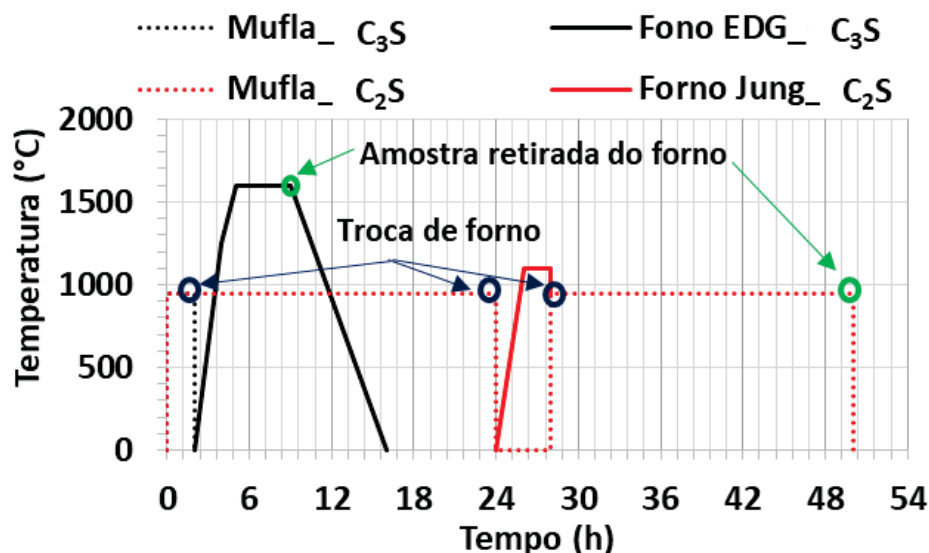
* Nesta fase a segunda queima foi diferente da primeira. FONTE: O Autor (2019).

Na síntese do C_3S foram utilizados dois fornos, conforme apresentado na Figura 28. Primeiramente os nódulos foram colocados no forno mufla por 2 horas a fim de realizar a descarbonatação, Fig. 28, linha pontilhada preta. Em seguida, o material foi encaminhado para o forno EDG sob a primeira rampa de aquecimento até 1250 °C, com maior taxa de aquecimento, e uma segunda rampa, mais lenta, até atingir 1600 °C (Fig. 28, linha cheia preta). O material foi mantido por 4 h nessa temperatura, até a retirada do forno para o resfriamento.

A sinterização do C_3A e do C_4AF foi realizada com a mesma rampa de aquecimento, de acordo com a Figura 29, linha tracejada azul, com patamar de 4 h a 1300 °C. As amostras foram retiradas na rampa de desaceleração na

temperatura de 1100 °C. O C_3A foi submetido a mais um ciclo de queima seguindo o mesmo procedimento.

FIGURA 28 – DETALHAMENTO DA RAMPA DE AQUECIMENTO PARA AS FASES C_3S E C_2S .



Descrição das imagens: rampa de aquecimento e troca de forno para o C_3S e o C_2S . Os círculos azuis indicam a troca de forno, e o verde, o momento em que as amostras foram retiradas dos fornos. FONTE: O Autor (2019).

A alita também foi submetida a dois ciclos de sinterização que seguiram o mesmo procedimento, o qual está apresentado na Figura 29, linha pontilhada vermelha. Em um primeiro momento, houve uma rampa de aquecimento até a temperatura de queima de 950 °C, permanecendo nesta por 2 h, a fim de realizar o processo de descarbonatação. Este patamar de 2 h foi para garantir a total descarbonatação da alita. Na sequência, foi elaborado mais um processo de queima com uma rampa de aquecimento até atingir 1450 °C, com tempo de permanência de 4 h nesta temperatura.

No término de cada queima foram realizados o resfriamento, e, na sequência a moagem, conforme descritos no item seguinte.

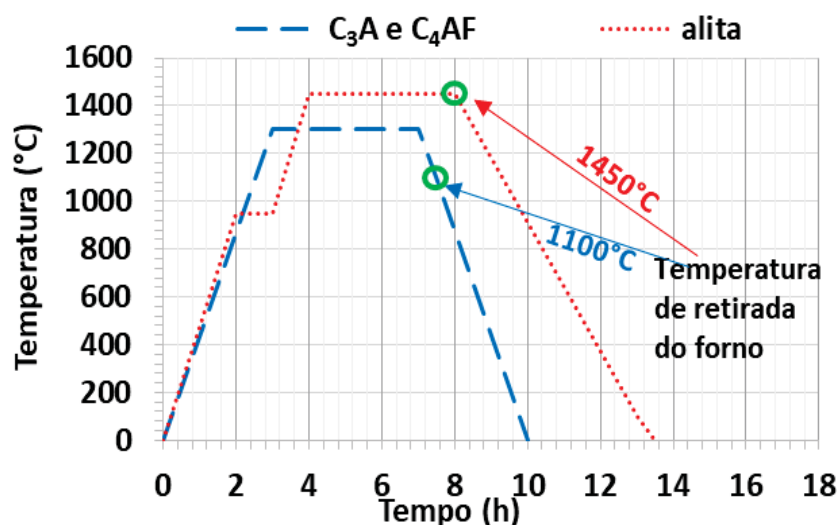
3.2.3 Resfriamento, moagem e armazenamento

Foram utilizados dois processos de resfriamento: sob fluxo de ar e na temperatura ambiente. O resfriamento sob fluxo de ar iniciou-se aproximadamente 30 s após a retirada do forno, tempo suficiente para eliminar

a incandescência da amostra e possibilitar a troca de recipiente da cápsula de platina para um recipiente cerâmico.

O resfriamento foi realizado a partir do fluxo de ar comprimido aspergido sobre um aparato metálico vazado sob o recipiente cerâmico, com intuito de evitar perda de material, conforme apresentado na Figura 30 (a). O tempo de resfriamento sob fluxo de ar foi de 5 minutos e, posteriormente, os nódulos foram colocados em um dessecador por 1 h, Figura 30 (b).

FIGURA 29 – DETALHAMENTO DA RAMPA DE AQUECIMENTO PARA AS FASES C_3A E C_4AF E ALITA.



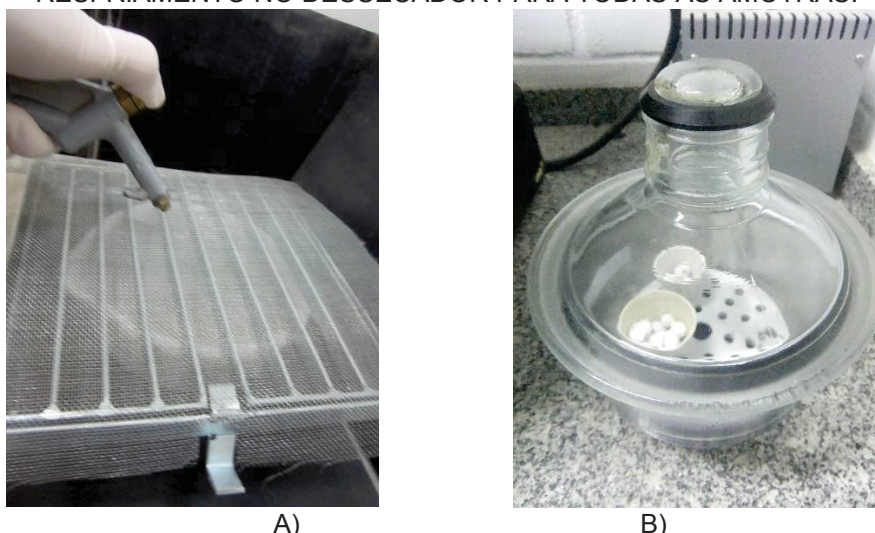
Descrição das imagens: rampa de aquecimento no forno Jung para as amostras C_3A , C_4AF e alita. Os círculos verdes, indicam o momento em que as amostras foram retiradas dos fornos.
FONTE: O Autor (2019).

O resfriamento sob temperatura ambiente foi realizado na sala dos fornos com, aproximadamente, 35 °C. Quando observou-se a eliminação da incandescência da amostra, esta foi colocada em um dessecador por 15 minutos com troca de calor, e mais 45 minutos com dessecador em regime fechado. Posteriormente, os nódulos foram moídos.

As moagens foram efetuadas no moinho pulverizador Herzog (PH), Modelo HTP - 40, com tempo de moagem fixo em 20 s. A quantidade utilizada na moagem dependeu da dureza de cada fase. No C_3S e no C_2S foram empregados em torno de $30 \pm 0,5$ g de material por moagem. Os nódulos de C_4AF e C_3A apresentaram maior dureza. Assim, foram utilizados cerca de $10 \pm 0,5$ g para cada moagem. Os nódulos da alita após a primeira queima apresentaram baixa dureza, fato que possibilitou a moagem no almofariz. Para

as amostras que apresentaram necessidade da segunda queima, C_3A , C_2S e a alita, também foi utilizado o pulverizador Herzog, sendo o tempo de moagem igual a 20 s e massa $30 \pm 0,5$ g.

FIGURA 30 – ETAPAS DE RESFRIAMENTO COM FLUXO DE AR PARA A ALITA E O C_3S E RESFRIAMENTO NO DESSECADOR PARA TODAS AS AMOTRAS.



Descrição das imagens: a) recipiente cerâmico e grade metálica utilizados no resfriamento; b) e resfriamento no dessecador por 1h. FONTE: O Autor (2019).

Na Tabela 7 estão apresentados os resfriamentos empregados em cada fase, assim como a moagem realizada após o resfriamento. O segundo resfriamento e a segunda moagem foram realizados posteriormente à segunda queima, quando necessária.

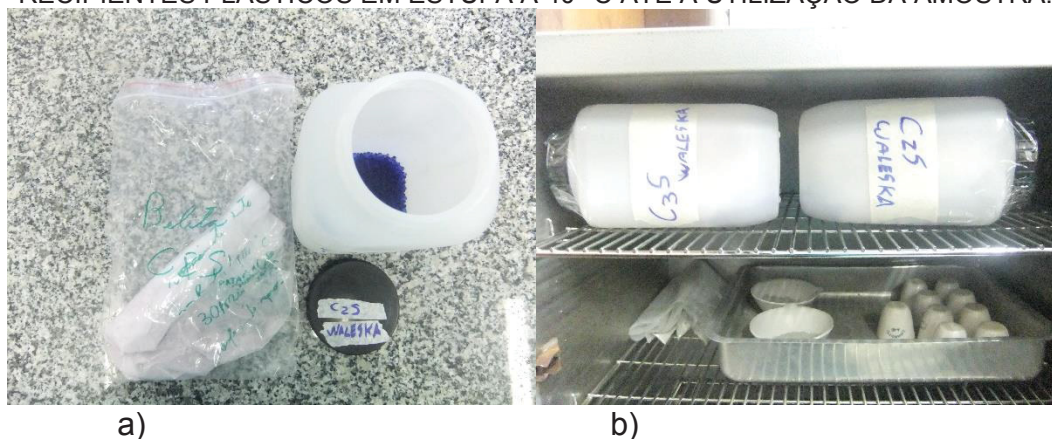
TABELA 7 – RESFRIAMENTO E MOAGEM EMPREGADOS APÓS A PRIMEIRA QUEIMA DE CADA FASE E RESFRIAMENTO E MOAGEM ADOTADOS DEPOIS DA SEGUNDA QUEIMA, QUANDO NECESSÁRIA.

Fases	1° Resfriamento	1° Moagem Moinho – massa (g)	2° Resfriamento	2° Moagem Moinho – massa (g)
C_3S	Fluxo de ar	PH* - 30g	-	-
C_2S	Temperatura ambiente	PH- 30g	Temperatura ambiente	PH- 30g
C_3A	Temperatura ambiente	PH- 10g	Temperatura ambiente	PH- 30g
C_4AF	Temperatura ambiente	PH- 10g	-	-
Alita	Fluxo de ar	Almofariz -10g**	Fluxo de ar	PH- 30g

* PH indica o moinho pulverizador Herzog. ** Moagem manual em um almofariz e a massa aproximada de 10 g por moagem. FONTE: O Autor (2019).

A armazenagem foi feita em sacos plásticos lacrados. Os sacos foram colocados ainda em recipientes plásticos hermeticamente fechados, contendo sílica, ver Figura 31 (a), e mantidos na estufa a 40 °C, Figura 31 (b).

FIGURA 31 – ETAPAS DE ARMAZENAMENTO: A) ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS EM SACOS PLÁSTICOS E RECIPIENTE COM SÍLICA; B) ARMAZENAMENTO DOS RECIPIENTES PLÁSTICOS EM ESTUFA A 40 °C ATÉ A UTILIZAÇÃO DA AMOSTRA.



FONTE: O Autor (2019).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES OBTIDAS NA SÍNTESE E GIPSITA

Os materiais analisados nesta etapa foram as fases obtidas na síntese e a gipsita. No caso das fases, os ensaios de caracterização foram realizados para as amostras somente após a homogeneização de todas as bateladas.

Para a gipsita foi realizado um estudo prévio a fim de identificar a influência da distribuição granulométrica da gipsita (BARBOSA et al., 2018, p. 304-310). Isto fez-se necessário visto que a distribuição granulométrica do cimento é o resultado da moagem do clínquer, da gipsita e das demais adições, sendo muito difícil determinar o tamanho das partículas dos componentes do cimento separadamente.

Para compreensão a influência da finura da gipsita na cinética de hidratação e no comportamento reológico da pasta de cimento, e devido à maior facilidade de moagem da gipsita em relação ao clínquer, optou-se pela distribuição mais fina. Essa distribuição apresentou menor tempo para a formação de etringita, a formação antecipada do monossulfatoaluminato, e maior resistência ao fluxo nas primeiras horas.

Os ensaios de caracterização utilizados para a gipsita e para as fases do clínquer foram: FRX e DRX com os mesmos parâmetros da caracterização das matérias primas, com o uso do método de Rietveld para a obtenção da quantificação das fases; a distribuição granulométrica (DG); e a área superficial específica (ASE).

3.3.1 Distribuição Granulométrica

Para avaliar a distribuição granulométrica das partículas foi utilizado um granulômetro a laser, via a seco, modelo Mastersizer 2000 da Malvern Instruments.

Todas as amostras apresentaram resíduo ponderado menor que 1 % e a obscuração utilizada nas análises variou entre 3 a 6 %, e a teoria de Mie de espalhamento de luz para calcular a distribuição de tamanhos de partículas. Foram realizadas quatro leituras para cada amostra e o resultado final é a média das leituras. As repetições encontram-se no Apêndice 2.

3.3.2 Área Superficial Específica

O método empregado para a obtenção da ASE foi o de permeabilidade ao ar (método Blaine – NBR NM 76, 2008). Essa técnica baseia-se na resistência ao fluxo de ar fornecida pelo material compactado. Sob uma dada pressão, ocorre a percolação do ar através da porosidade remanescente. O equipamento utilizado foi o Polyperm 100, ACP Instruments. Esse modelo possibilita o uso de uma pequena quantidade de material. No referido teste, foi utilizado entre 2,5 a 4 g para cada amostra examinada, e três leituras, tendo como resultado final a média entre os três valores apresentados.

3.3.3 Massa específica

O experimento para obtenção da massa específica da gipsita foi realizado no frasco volumétrico de Le Chatelier, seguindo os procedimentos descritos na NBR 16605 (ABNT, 2017). Nas fases, esse método não pôde ser

aplicado devido à quantidade de material necessário para a sua execução. Dessa forma, a determinação das massas específicas das fases foi a partir de valores teóricos. Esses valores foram extraídos do banco de dados da DRX da Votorantim Cimentos e confirmados com os valores encontrados na literatura (BENTZ, 1997), os quais estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – VALORES DAS MASSAS ESPECÍFICAS PARA AS FASES.

Fases	Banco de dados do DRX – Votorantim Cimentos* (g/cm ³)	Valores apresentados por Bentz (1997) (g/cm ³)
C ₃ S	3,18	3,21
C ₂ S	3,31	3,28
C ₃ A	3,06	3,03
C ₄ AF	3,89	3,73

*massas específicas utilizadas nos cálculos. FONTE: O Autor (2019).

3.4 ELABORAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

As composições foram divididas em quatro sistemas, com intuito de analisar a influência na cinética de hidratação e no comportamento reológico das fases puras (monofásicas), das fases com a gipsita (bifásicos), dos aluminatos e ferroaluminatos com a gipsita (sistema trifásico), e, por fim, das composições empregando todas as fases (polifásicas).

As composições monofásicas foram nomeadas a partir da fase do clínquer utilizada, seguida da letra M, por exemplo: alita_M. O mesmo critério foi empregado para as composições bifásicas, fase do clínquer mais a letra B (alita_B). As composições trifásicas foram denominadas pelas duas fases de aluminatos (aluminatos e ferroaluminatos) e, posteriormente, pela letra T (C₃A_C₄AF_T). As polifásicas foram elaboradas a partir de proporções utilizadas na produção de cimento⁸ e nomeadas como Clínquer, seguido pela letra P (Clínquer_P).

⁸ Foi consultado o banco de dados da Votorantim Cimentos quanto aos cimentos comercializados no Brasil, assim como trabalhos internacionais que utilizaram cimentos comercializados nos Estados Unidos da América (SOUTO-MARTINEZ et al., 2017) e na França (TRAUCHESSEC et al., 2015). Para o cálculo percentual de cada fase, em todos os cimentos comerciais utilizados como base, foram excluídas as adições e calculados os valores para as quatro fases principais e gipsita. Dessa forma, as composições polifásicas adotadas foram elaboradas a partir de composições de clínqueres comerciais.

Para as amostras que apresentaram variações de proporção entre as fases, em um mesmo sistemas, foi incluído o numeral coletivo no final do nome das amostras, como exemplo: C₃A_C₄AF_T3; Clínquer_P3; C₃A_B4; C₄AF_B2.

Na Tabela 9 encontram-se as composições monofásicas, bifásicas e suas respectivas relações a/s. É relevante ressaltar que o C₃A e o C₄AF, como composições monofásicas, só puderam ser analisadas nas caracterizações das amostras no estado anidro, pois em contato com a água, o endurecimento ocorreu na etapa de mistura, sendo impraticável a realização dos experimentos subsequentes.

As relações a/s foram determinadas em função da demanda de água para misturar as composições manualmente nos testes preliminares do fluxo de calor da hidratação (calorimetria). A maior relação a/s necessária para homogeneizar as composições de cada grupo foi a escolhida e utilizada nas demais composições do mesmo grupo. Nas amostras monofásicas e bifásicas foram empregadas a relação a/s de 0,75.

TABELA 9 – COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS DAS PASTAS CIMENTÍCIAS.

Sistema Monofásicos				
Fases do Clínquer	%	Gipsita	Nomenclatura	Relação a/s
Alita	100	-	Alita_M	0,75
C ₂ S	100	-	C ₂ S_M	0,75
C ₃ A	100	-	C ₃ A_M	-
C ₄ AF	100	-	C ₄ AF_M	-
Sistema Bifásicos				
Fases do Clínquer	%	Gipsita	Nomenclatura	Relação a/s
Alita	96,69	3,31	Alita_B	0,75
C ₂ S	81,20	18,80	C ₂ S_B	0,75
C ₃ A	96,00	4,00	C ₃ A_B1	0,75
	85,86	14,14	C ₃ A_B2	0,75
	72,80	27,20	C ₃ A_B3	0,75
	56,48	43,52	C ₃ A_B4	0,75
C ₄ AF	96,00	4,00	C ₄ AF_B1	0,75
	90,75	9,25	C ₄ AF_B2	0,75
	82,20	17,80	C ₄ AF_B3	0,75
	71,52	28,48	C ₄ AF_B4	0,75

FONTE: O Autor (2019).

Na Tabela 10 são apresentadas as composições trifásicas e polifásicas. Nas composições trifásicas foi empregada a relação a/s de 1. Essa maior demanda foi necessária para garantir a reprodução dos ensaios de calorimetria

isotérmica, pois em menores quantidades de água não foi uma mistura possível homogênea dificultando os resultados similares entre as repetições.

TABELA 10 – COMPOSIÇÕES TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS.

Sistema Trifásico						
Fases do Clínquer			Nomenclaturas	Relação a/s		
C ₃ A%	C ₄ AF (%)	Gipsita (%)				
22,88	49,12	28,00	C ₃ A_C ₄ AF_T1	1,0		
36,00	36,00	28,00	C ₃ A_C ₄ AF_T2	1,0		
48,00	24,00	28,00	C ₃ A_C ₄ AF_T3	1,0		
Sistema Polifásicos						
Fases do Clínquer					Nomenclaturas	Relação a/s
Alita (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	Gipsita (%)		
52,50	18,30	10,20	15,10	4	Clínquer_P1	0,5
55,90	20,00	10,20	10,00	4	Clínquer_P2	0,5
62,10	11,80	7,30	15,00	4	Clínquer_P3	0,5
71,46	9,30	5,20	10,30	4	Clínquer_P4	0,5
78	4,2	7	6,8	4	Clínquer_P5	0,5

FONTE: O Autor (2019).

Para as composições polifásicas foi utilizada a relação a/s de 0,5, pois estas apresentaram maior facilidade na mistura manual para as amostras nos ensaios de calorimetria isotérmica e DRX na pasta. Outras relações no sistema polifásico se repetiram com intuito de minimizar variáveis e de facilitar as interpretações dos resultados no estado a fresco, tais como: silicatos (C₃S/C₂S) e os aluminatos (C₃A/C₄AF), bem como o C₃A e a gipsita.

3.5 AVALIAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

3.5.1 Caracterização Físico-química das Composições

A composição química foi calculada a partir do resultado para cada fase individualmente e suas impurezas, a partir dos resultados obtidos da caracterização do item 3.3. Como exemplo, a concentração do C₃A na composição Clínquer_P1 é de 10,20% (Tab. 10). Esse valor de 10,20% foi recalculado em relação à pureza da fase (98,8%) e também foram inseridas na composição as impurezas do processo de síntese, como a cal livre (CaO – 1,2%) e a portlandita (Ca(OH)₂ – 0,3%), no caso da fase C₃A. Os mesmos cálculos foram empregados para todas as fases em todas as composições.

As caracterizações físicas foram realizadas através de cálculos teóricos para obtenção da área superficial específica de cada composição ($ASE_{comp.}$), assim como a distribuição granulométrica e a massa específica por composição ($\rho_{comp.}$). Esses valores foram calculados a partir dos resultados de caracterização de cada fase e da gipsita, sendo empregados os percentuais apresentadas nas Tab. 9 e 10 e calculados a $ASE_{comp.}$, conforme a equação (16) e a $\rho_{comp.}$ de acordo com a equação (17):

$$ASE_{comp.} = \frac{x_1 * a_1 + x_2 * a_2 + ... x_n * a_n}{\sum_{i=1}^n a_n} \quad (16)$$

$$\rho_{comp.} = \frac{\rho_1 * a_1 + \rho_2 * a_2 + ... \rho_n * a_n}{\sum_{i=1}^n a_n} \quad (17)$$

Onde: x_n é o valor da ASE para uma determinada fase e a_n é o percentual desta fase na composição. Analogamente, para obtenção da $\rho_{comp.}$ foi empregado a massa específica individual, ρ_n , de cada componente da mistura pelo produto de sua proporção na composição, a_n .

Os parâmetros utilizados nos cálculos de IPS foram: ASV, V_s , o volume aparente (V_a), P_f e P_{of} , conforma equação (15) do item 2.4.2.

A sequência de cálculo foi realizada conforme Funk e Dinger (1994) e, de forma sucinta, destacam-se os seguintes passos:

- cálculo da relação do tamanho de classe (CSR), obtidos a partir da divisão de diâmetros subsequentes, maior diâmetro dividido pelo menor diâmetro, gerando diferenças para toda a série de diâmetro analisada;
- cálculo do P_f , considerando partículas esféricas e $q = 0,37$, onde q é o coeficiente de maior empacotamento possível (OLIVEIRA et al., 2000);
- cálculo do V_a , a partir do algoritmo de Westman and Hugil (FUNK; DINGER, 1994), assumindo como o valor final do V_a o máximo o valor calculado para a série;
- E, por fim, P_{of} que considera a distribuição granulométrica;

A ASV para cada composição foi obtida através da multiplicação da $\rho_{comp.}$ pela $ASE_{comp.}$, resultando como unidade final m^2/cm^3 (OLIVEIRA et al., 2000).

3.5.2 Cinética de Hidratação

A cinética de hidratação foi analisada a partir, principalmente, dos resultados de fluxo de calor por calorimetria e os dados gerados por DRX.

Nos difratogramas de raios X, a hidratação foi avaliada através da redução ou do aumento da área dos picos principais das fases, em função do tempo, a partir do momento em que pode ser identificado a dissolução ou a formação das fases, conforme descrito no item 3.5.2.2 e no item de revisão bibliográfica 2.3.4.

3.5.2.1 Calorimetria

O teste foi realizado no equipamento *TAM AIR da TA Instruments*, sistema isotérmico. As amostras foram pesadas no recipiente de ensaio com massa total de 1 g, sendo a variação permitida de $\pm 0,0005$ g, e permaneceram por três horas no laboratório antes da realização dos testes, com intuito de climatizar com a temperatura do laboratório e com a do equipamento, ambas com 23 °C. O mesmo processo foi utilizado para a água destilada usada na mistura.

A água destilada foi adicionada em diferentes proporções respeitando a relação a/s de cada composição. A mistura foi manual com auxílio de uma hélice de plástico com formato em L, que permaneceu após a mistura dentro do recipiente de análise para não alterar a massa de material durante o experimento. Dessa forma, a mistura foi padronizada e realizada fora do equipamento a fim de garantir a homogeneidade. A sequência foi de: 10 s para a adição da água destilada sob o material anidro e 50 s para homogeneização com a hélice.

A introdução da amostra no calorímetro foi realizada após 10 min em relação ao início da mistura, com duração de 3 a 120 dias, dependendo da reatividade de cada composição. Foram realizadas três repetições para cada composição. A verificação da qualidade das repetições foi feita pelo cálculo da área média abaixo da curva de fluxo, a partir do tempo de 20 minutos, bem como a obtenção do desvio padrão e o coeficiente de variação.

Os 20 minutos foram contabilizados a partir do contato com a água, ou seja, dos 10 minutos fora do equipamento e os 10 min dentro do *TAM Air*. Isto se fez necessário a fim de retirar o primeiro pico referente às reações iniciais. Esse primeiro estágio apresentou grande variação, sobretudo quando trabalhado com fases puras. Os experimentos foram realizados 3 vezes para cada amostra e os resultados com as repetições encontram-se no Apêndice 3.

3.5.2.2 Difração de raios X na pasta de cimento

O experimento de DRX na pasta foi realizado em períodos de pelo menos 12 horas e no máximo de 188 h, em casos de menores reatividades. As medidas foram feitas ora continuamente, ora espaçadas, sem intervalos fixos. O principal objetivo foi realizar o maior número de leitura nos períodos de alta atividade de formação e dissolução, ou seja, os estágios de indução e de aceleração das reações.

Os DRXs da pasta estão sobrepostos e apresentadas no Apêndice 4. No Capítulo 4, os resultados encontram-se plotados em uma curva de dissolução e/ou formação para cada fase, que indica a alteração da área do pico normalizada em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 16 do item 2.3.4.

Para a confecção da pasta a massa de material anidro utilizada foi de 3 g e a relação a/s variou conforme as Tabelas 9 e 10. A mistura foi manual com a utilização de espátula e de um cadinho de porcelana, seguindo os mesmos tempos utilizados no ensaio de calorimetria, 10 segundos para adição da água e 50 s para mistura manual. A amostra foi adicionada no recipiente específico do difratômetro para materiais no estado fresco. Posteriormente, foi revestida por um filme plástico de poliamida (Kapton) com intuito de evitar perda de água por evaporação durante o processo de hidratação.

Na Tabela 11, encontram-se listadas as intensidades de pico e os ângulos (2θ), sob radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizados para cada fase no processo de hidratação. Para as fases com as maiores dificuldades de determinação dos picos, devido à sobreposição nos seus ângulos, foram utilizadas as intensidades menores com o intuito de evitar os erros na medida.

TABELA 11 – INTENSIDADE DOS PICOS DE REFERÊNCIAS UTILIZADO NO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA MENSURAR A HIDRATAÇÃO *IN SITU* ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DRX.

Fases	Intensidade de Pico (%)	°2θ (CuKα)	Código de Referência
Alita_monoclínico	100	32,192	01-086-0402
	87,6	29,359	
	59,2	51,706	
Belita_monoclínico	100	32,040	00-083-0465
	66,2	34,382	
	51,3	41,249	
C ₃ A_cúbico	100	33,169	00-038-1429
	30	47,628	
	24	59,275	
C ₄ AF_ortorrombico	100	33,878	00-030-0226
	35	44,110	
	35	47,092	
CaO_cúbico	100	37,358	00-043-1001
	49	53,860	
	37	32,209	
Portlandita	100	34,194	00-002-0969
	90	18,129	
	60	54,235	
Gipsita	100	11,636	01-070-0982
	96	20,726	
	53	29,114	
Etringita	100	9,093	00-041-1451
	31	22,942	
	21	27,508	
Monossulfalumínio 12	100	10,099	00-042-0065
	70	20,282	
	22	22,382	
Monossulfalumínio 14	100	9,250	00-042-0062
	65	18,590	
	25	31,083	
Monossulfalumínio 16	100	8,850	00-050-1607
	70	19,817	
	30	22,184	

Fonte: O Autor (2019).

A área dos picos analisados foi obtida no software High Score Plus, e foram considerados as medidas iniciais de dissolução das fases gipsita, o C₃A, o C₄AF, o C₃S e o C₂S como 100%. Por outro lado, para a etringita, que apresenta uma formação e posteriormente a sua dissolução, foi considerado 100% de formação da fase a partir do momento que o pico de intensidade da etringita começou a diminuir. Esse procedimento foi o mesmo adotado nos trabalhos de Quennoz (2011, p. 20) e Barbosa et al. (2018, p. 308).

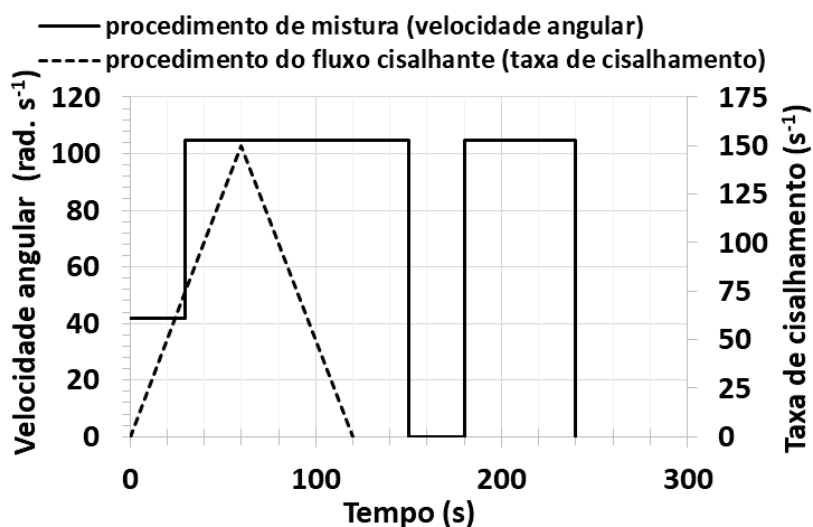
3.5.2.3 Comportamento Reológico

As misturas das pastas foram realizadas em um misturador de bancada, marca Pavitest, com faixa de trabalho de 400 rpm a 3500 rpm. Para os experimentos de fluxo foram utilizados 12 g de material anidro e a água adicionada através de uma seringa milimetrada. A sequência de mistura do material foi:

1. a água foi adicionada ao pó através da seringa com o misturador ligado na rotação de 400 rpm (ou $41,88 \text{ rad.s}^{-1}$), por um período de 10 s. Essa rotação foi mantida até completar 30 s;
2. posteriormente, a rotação da mistura foi aumentada para 1000 rpm (ou $104,719 \text{ rad.s}^{-1}$) durante 2 min;
3. desligou-se o misturador e, com a espátula, retirou-se o material das paredes do recipiente, que foi homogeneizado manualmente, no tempo de 30 s;
4. por último, misturou-se o material por mais 1 min sob rotação de $104,719 \text{ rad.s}^{-1}$, totalizando 4 min de mistura.

O procedimento de mistura pode ser visualizado graficamente em função do tempo e da velocidade angular aplicada (rad.s^{-1}) de acordo com a Figura 32. Para as análises do comportamento reológico foi utilizada a configuração de fluxo cisalhante, realizada no reômetro rotacional do laboratório Lame no Instituto Lactec, marca HAAKE, modelo *rheostress* 600.

FIGURA 32 – PROCEDIMENTO DE MISTURA E DO EXPERIMENTO DE FLUXO CISALHANTE.



FONTE: O Autor (2019).

O fluxo cisalhante ocorreu devido à aplicação de uma taxa de cisalhamento (s^{-1}) pela placa superior e a resposta foi a tensão de cisalhamento (Pa) gerada pela amostra. Essa tensão representa a resistência ao fluxo. Para materiais cimentícios, o aumento da taxa de cisalhamento promove a quebra de aglomerados, e, em função do tempo, ocorre também o rompimento das ligações entre as partículas devido à hidratação da pasta (BANFIL, 2006, p. 84 - 85).

A taxa máxima de cisalhamento aplicada em suspensões cimentícias recorrentes na literatura variam, de um modo geral, entre 100 a 300 s^{-1} e o tempo para cada etapa da curva, aceleração ou desaceleração, de 60 a 120 s (FERNÁNDEZ-ALTABLE; CASANOVA, 2006; BETIOLI et al., 2012; YAHIA, 2014; VANCE et al., 2015; CARDOSO et al., 2015; STEFANCIC, 2017).

Com base nos testes preliminares e configurações empregadas na literatura, foi aplicado na placa superior uma taxa de cisalhamento crescente de 0 a 150 s^{-1} no período de 60 s e, decrescente até entrar em repouso novamente. Este procedimento de fluxo cisalhante em função do tempo pode ser visualizado no gráfico da Figura 32.

As medidas de fluxo foram realizadas nas pastas monofásicas, bifásicas e trifásicas nos intervalos de 8, 40 e 90 min, contabilizados após o início da mistura, ou seja, a partir do contato com a água. Para as pastas polifásicas os tempos analisados foram 10, 120 e 150 min.

A partir dos modelos reológicos existentes e, considerando os mais aplicados nas pastas de cimento, conforme apresentado no item 2.4.1.3, foi escolhido o modelo de Bingham para obter os parâmetros de μ e τ_0 . O modelo foi aplicado na curva descendente, pois, os modelos existentes não contemplam a quebra da estrutura cisalhada (BANFIL, 2006, p. 88). Ainda assim, este resultado, foi aqui denominado como resistência ao fluxo e foi utilizado como um parâmetro importante do processo de hidratação do cimento e das análises reológicas.

A área abaixo da curva de fluxo ascendente representa a resistência do fluxo para a homogeneização (R_{fph}) da pasta de cimento, que pode ser calculada integrando a função da curva, cuja a unidade é dada em Pa/s, sendo que Pa é referente a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, em s^{-1} . O mesmo pode ser feito para área abaixo da curva descendente, denominada aqui como

resistência ao fluxo característica (R_{fc}), pois ela indica a resistência ao fluxo após ter ocorrido a homogeneização.

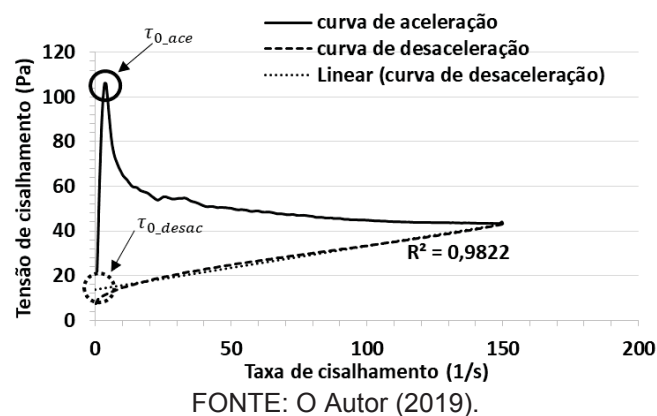
A área de histerese (área entre curvas) é obtida pela diferença entre as duas áreas de resistências ao fluxo (pré-homogeneização e homogeneizada). Esta área de histerese será denominada a resistência ao fluxo efetiva, R_{fe} , sendo calculada conforme equação (18):

$$R_{ef} = R_{fph} - R_{fc} \quad (18)$$

Assim, a tensão de escoamento na curva de aceleração (τ_{0_ace}) foi considerada como a tensão máxima necessária para iniciar o fluxo de para a homogeneização. Por outro lado, a tensão de escoamento da curva de desaceleração ($\tau_{0_desac} = \tau_0$) foi obtida conforme o modelo de Bingham e representa a tensão de escoamento do fluxo homogeneizado. As obtenções de ambas tensões de escoamento estão mostradas na Figura 33. Os parâmetros reológicos, μ e a τ_0 , foram calculados através do modelo de Bingham, equação (10), utilizando o software RheoWin Data Manager.

Os experimentos reológicos foram realizados no mínimo três vezes. Os gráficos dos resultados com as repetições encontram-se apresentados no Apêndice 5.

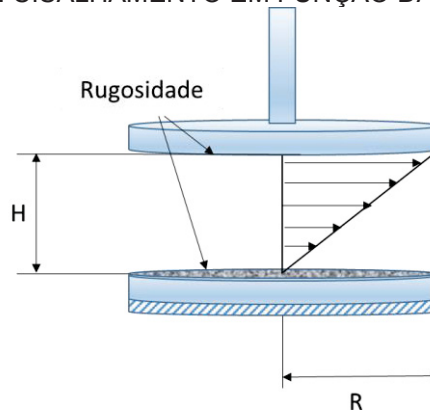
FIGURA 33 – OBTENÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO DA PRÉ-HOMOGENEIZAÇÃO (τ_{0_ace}) E A TENSÃO DE ESCOAMENTO DA PASTA HOMOGENEIZADA ($\tau_{0_desac} = \tau_0$) OBTIDA PELO MODELO DE BINGHAM



A geometria utilizada foi a de placa paralelas, com diâmetro de 35 mm e a altura entre placas de 1 mm, conforme apresentado na Figura 34. Na superfície das placas foram colocadas lixas a prova d'água com rugosidade de 0,1 mm.

Antes de cada medida foi realizada a calibração da inércia da geometria superior, do *gap* igual a zero (placas em contato), bem como o *gap* de 1 mm (altura entre placas). Isto fez-se necessário porque as placas foram removidas para limpeza após cada análise, fato que pode alterar as condições do teste. Esse procedimento garantiu a espessura de 1 mm devido à presença da lixa.

FIGURA 34 – GEOMETRIA DE PLACAS PARALELAS COM SUPERFÍCIE RUGOSA E VARIAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA ALTURA (H) E RAIO (R).



FONTE: O Autor (2019).

Foram realizadas também medidas de potencial Zeta, condutividade e pH para as composições monofásicas, bifásicas e trifásicas, com intuito de corroborar às análises de hidratação e reológica. Os resultados de pH foram representativos, contudo, os resultados de condutividade e potencial Zeta não foram conclusivos. Desta forma optou-se por retirar a metodologia e resultados referentes a esses ensaios do texto principal e apresenta-los no Apêndice 6.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são aqui apresentados seguindo a ordem cronológica do capítulo do programa experimental.

Primeiramente são apresentados os resultados de caracterização dos materiais utilizados na síntese. Na sequência, os resultados de cada fase, com caracterização física e química, e análise comparativa com a literatura sobre os polimorfos obtidos nas sínteses. Ainda neste item foram acrescentados os resultados de caracterização da gipsita.

A caracterização físico-química das composições foi calculadas em função dos valores obtidos individualmente para cada fase e a gipsita. Isso foi necessário em função da pequena quantidade obtida na síntese, dificultando a realização de todos os experimentos de caracterização.

A análise da cinética de hidratação e o comportamento reológico foram apresentados conforme os grupos das composições, monofásicas, bifásicas, trifásicas e polifásicas.

O uso de modelo reológico e a discussão sobre a relevância dos dados de resistência ao fluxo no tratamento dos dados são apresentados em um item separadamente.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE

Quanto à análise da finura dos reagentes empregados na síntese, verificou-se que todos os materiais utilizados apresentaram finuras inferiores a $0,75\ \mu\text{m}$, haja vista que nenhum material ficou retido após o ensaio de peneiramento aerodinâmico.

Os resultados de caracterização dos reagentes em relação à quantidade de óxidos encontram-se listados na Tabela 12.

A amostra de CaCO_3 apresentou baixo valor de impureza, 0,65%. A impureza estabelecida pelo fornecedor do material é de, no máximo, 1%. Não foi verificado, a partir da análise de DRX, outras fases além do CaCO_3 , de acordo com a Figura 35. Foram verificados dois polimorfos: a calcita com 95,2% que apresenta um sistema cristalino romboédrico e 4,8% para aragonita,

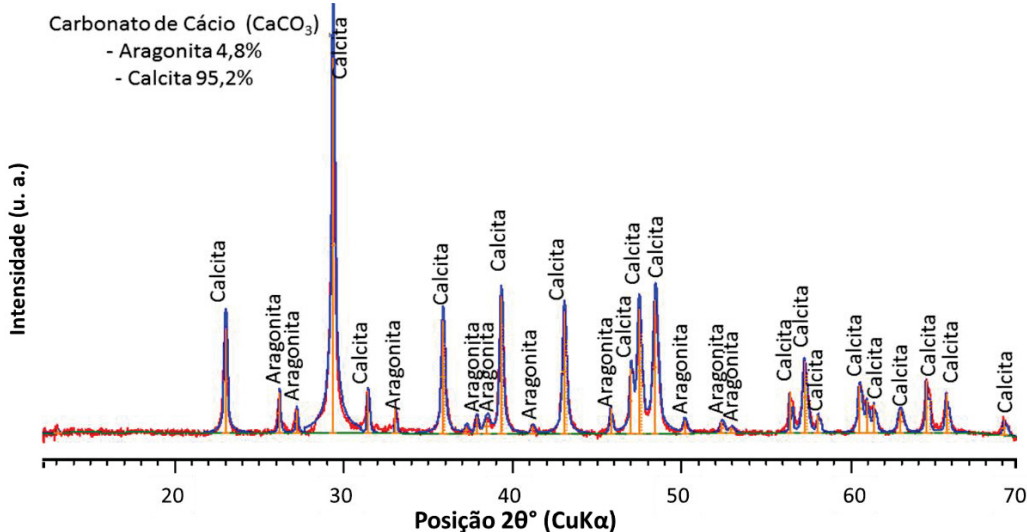
ortorrômbica, códigos de referências (cr.) 01-072-1937 e 00-041-1475, respectivamente.

TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX DOS MATERIAIS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO NÓDULO CIMENTÍCIO.

Caracterização química dos materiais PA – FRX			
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃
SiO ₂ (%)	90,81	3,38	0,14
Al ₂ O ₃ (%)	0,13	92,52	0,01
Fe ₂ O ₃ (%)	0,00	0,13	0,08
CaO(%)	0,01	0,06	56,5
MgO(%)	0,00	1,99	0,28
Na ₂ O(%)	0,04	0,33	0
K ₂ O(%)	0,00	0	0,01
TiO ₂ (%)	0,02	0,02	0,04
P ₂ O ₅ (%)	0,02	0,02	0,01
Mn ₂ O ₃ (%)	0,00	0	0,08
SO ₃ (%)	0,06	0,07	0
Cr ₂ O ₃ (%)	0,00	0	0
Perda ao Fogo (%)	8,91	1,8	43,75

FONTE: O Autor (2019).

FIGURA 35 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE CARBONATO DE CÁLCIO.

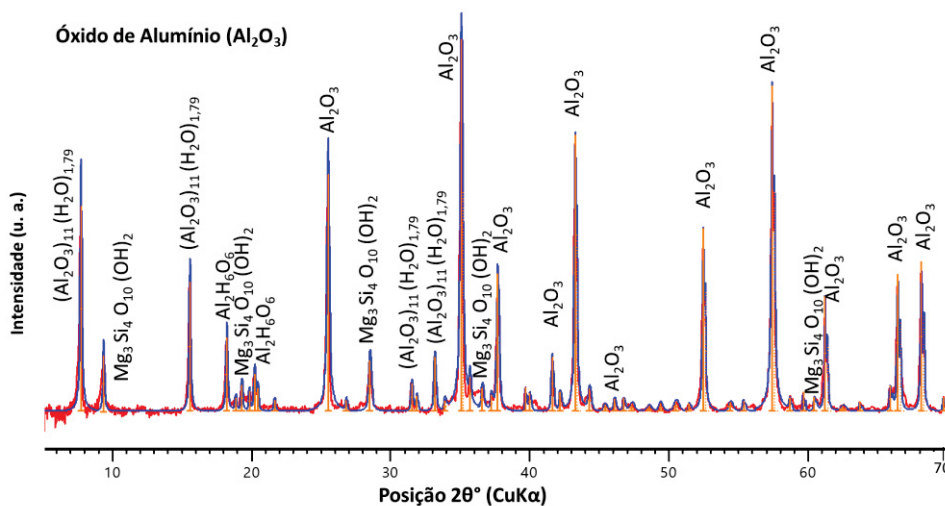


FONTE: O Autor (2019).

Para o Al₂O₃, o teor de impurezas como Si e Mg, com base nos óxidos (FRX), ultrapassa o limite de 2%, de acordo com a Tabela 12. Na Figura 36 são identificados os picos de maior intensidade para o óxido de alumínio (cr.:01-075-0782), o hidróxido de alumínio (cr.: 01-070-0384) e o hidróxido de silicato

magnesian (cr.: 00-019-0770 e fórmula química: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Esse último é o responsável pela presença de 3,38% de SiO_2 e 1,99% de MgO conforme a caracterização química por FRX.

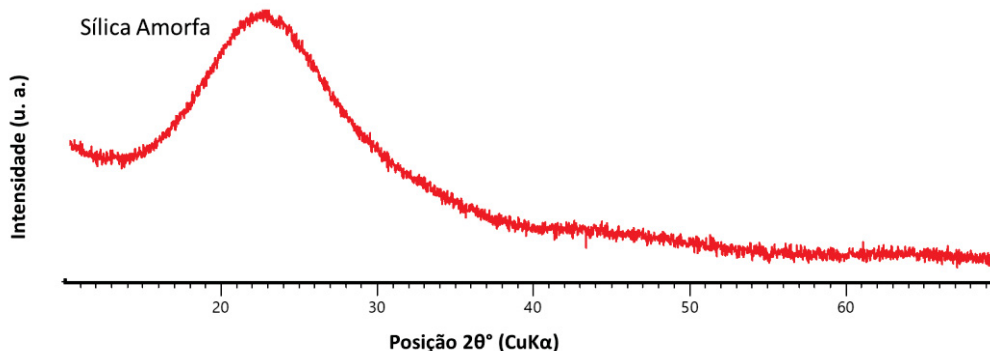
FIGURA 36 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE ALUMÍNIO.



FONTE: O Autor (2019).

O SiO_2 apresentou valor baixo de impurezas, em um total de 0,28%. A impureza estabelecida pelo fornecedor do material é de, no máximo, 2%. Através do ensaio de DRX foi comprovada a alta reatividade do silício por ser totalmente amorfo (CHATTERJEE, 2011, p. 627), devido ao halo amorfo entre 14° a 33° para 2θ , de acordo com a Figura 37.

FIGURA 37 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE SILÍCIO.

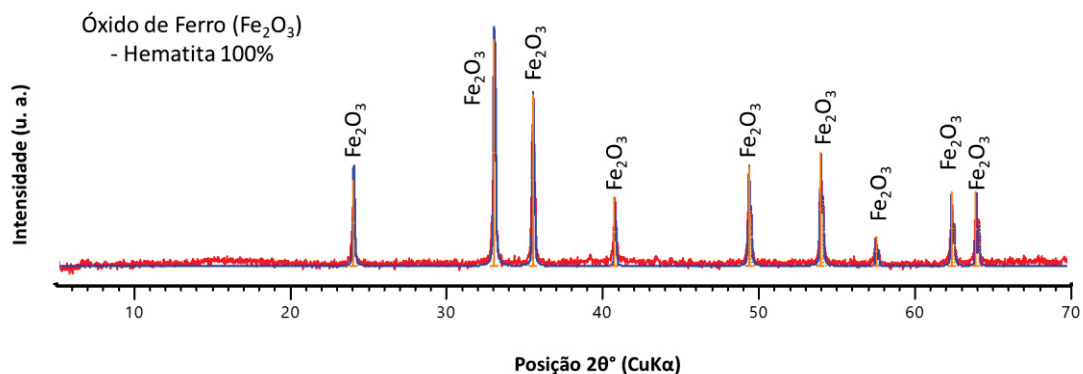


FONTE: O Autor (2019).

Para os Fe_2O_3 , não foi possível gerar um resultado aceitável no ensaio de FRX devido a limitações da curva padrão de referência, sendo assim

necessário, realizar um padrão específico para o óxido de ferro e posterior à reavaliação desta amostra. Contudo, a partir da DRX, apresentado na Figura 38, foi possível verificar a elevada pureza deste material. Optou-se, então, por simplificar as análises apresentando apenas o resultado de DRX. Apenas a hematita foi encontrada no Fe_2O_3 , com estrutura cristalina romboédrica e cr. 01-089-0598.

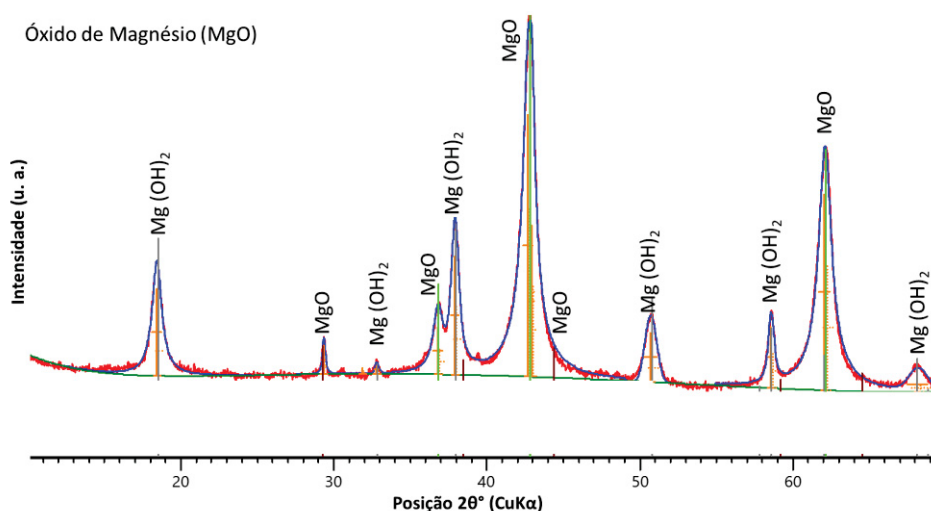
FIGURA 38 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE FERRO.



FONTE: O Autor (2019).

O MgO , da mesma forma que o Fe_2O_3 , não apresentou resultado adequado quanto ao ensaio de FRX, sendo necessário também o desenvolvimento de uma curva padrão. Na Figura 39 é possível verificar que, além do MgO (cr. 01-075-0782 e 01-070-0384) de estrutura cúbica, foi encontrado também hidróxido de magnésio (cr. 01-084-2163; $\text{Mg}(\text{OH})_2$) com sistema cristalino hexagonal.

FIGURA 39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REAGENTE ÓXIDO DE MAGNÉSIO.



FONTE: O Autor (2019).

A finura das amostras foi adequada, haja vista que as partículas foram inferiores a 75 μm . O recomendado para a utilização na farinha durante o processo industrial é que a porcentagem máxima de material retido na peneira 90 μm não ultrapassasse a 15% (SORRENTINO, 2011, p. 618).

De um modo geral, os materiais PA, apresentaram elevada pureza, sendo então indicados para o uso no processo de síntese. Apenas o óxido de alumínio apresentou impurezas acima do estabelecido pelo fornecedor.

Os resultados para o óxido de ferro e de magnésio a caracterização por FRX não apresentou fechamento dos óxidos em 100%. Tal fato pode ser atribuído à curva padrão utilizado pelo software, as quais foram baseadas, principalmente, em composições cimentícias, cujos teores de Fe_2O_3 e MgO foram inferiores quando comparadas às amostras PA. Desta forma, seria necessário criar novos padrões para a realização destas duas amostras no FRX. Por outro lado, as análises de DRX foram suficientes para caracterizar ambas as amostras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FASES DO CLÍNQUER E DA GIPSITA

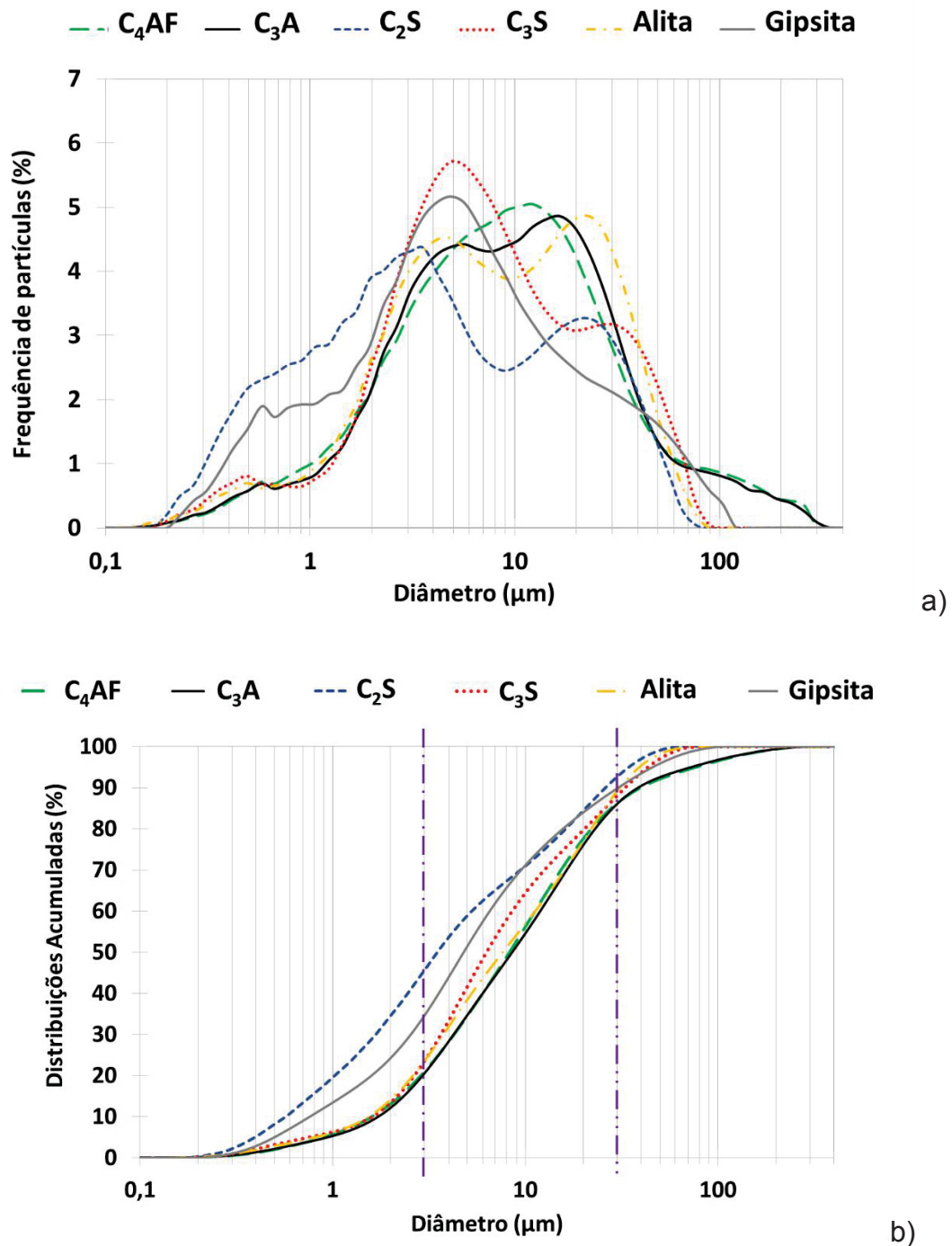
As distribuições granulométricas média para todas as fases obtidas por síntese, bem como para a gipsita, encontram-se apresentadas na Figura 40 (a). A amostra com maior frequência de partículas finas é o C_2S , concentradas no intervalo de 0,2 a 2 μm e a distribuição da gipsita resultou em uma fração de partículas intermediária entre C_2S e C_3S .

O C_3S foi a amostra que apresentou maior concentração de partículas entre 2 e 10 μm , em relação às demais fases. As fases alita, C_3A e C_4AF apresentaram maiores frequências para os tamanhos de 10 a 30 μm .

Nos cimentos regulares a quantidade de partículas contidas entre 3 a 30 μm representa usualmente algo entre 50 a 70% (IGLESIAS et al., 1999, p. 730), podendo ultrapassar esta porcentagem para cimentos mais finos. Na Figura 40 (b), observa-se que as distribuições acumuladas nesse intervalo (linhas tracejadas em roxo) são superiores a 60% para quase todas as fases, exceto para gipsita com 54,57% e 43% para o C_2S . Este último, por ser mais

fino, apresenta cerca de 47% das partículas abaixo de 3 μm e apenas 10% das partículas superior a 30 μm .

FIGURA 40 – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DAS FASES OBTIDAS POR SÍNTESE E GIPSITA.

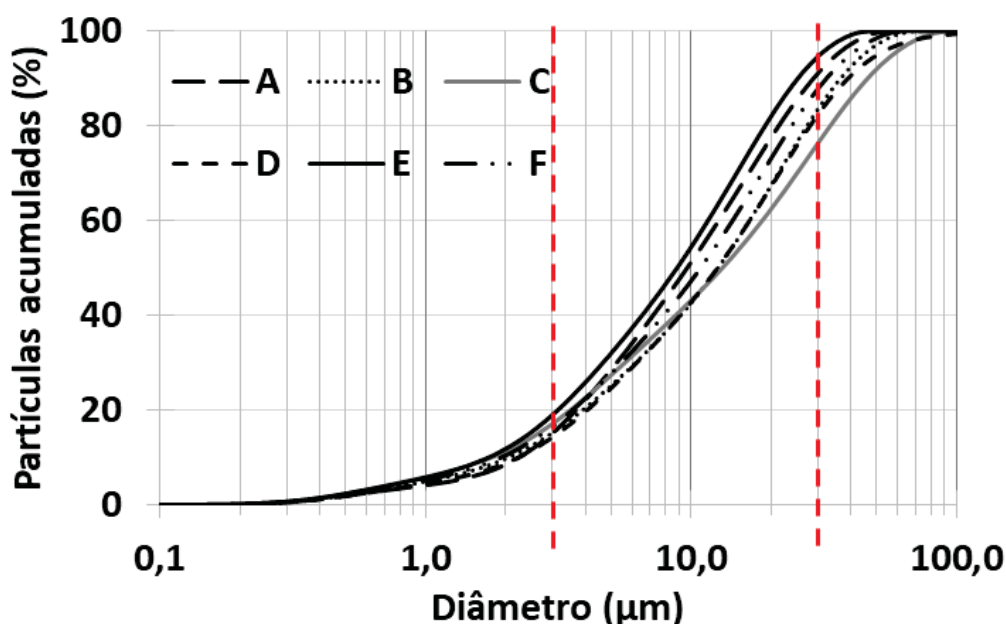


Descrição das imagens: a) frequência por tamanho de partículas em relação ao diâmetro; b) distribuição acumulada, com duas retas tracejadas indicando os diâmetros de maior frequência para materiais cimentícios conforme Iglesias et al. (1999). Fonte: O Autor (2019).

As amostras de distribuições de partículas da curva média para cada fase e com e as repetições estão apresentadas no Apêndice 2.

A Figura 41 apresenta 6 cimentos comerciais de diferentes tipos nomeados de A a F, a fim de exemplificar diferentes distribuições granulométricas. Todos os cimentos apresentaram 60% ou mais de partículas retidas entre 3 e 30 μm , intervalo marcado pelas linhas vermelhas. Desta forma, as distribuições granulométricas das fases e da gipsita são compatíveis com os tamanhos de partículas encontrados nos cimentos comerciais.

FIGURA 41 – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS ACUMULADAS PARA 6 CIMENTOS COMERCIAIS.



Amostras de cortesia da Votorantim Cimentos. Fonte: O Autor (2018).

Na Tabela 13 encontra-se a área superficial específica para as fases e gipsita, assim como a massa específica utilizada nos cálculos para as caracterizações das composições. Os resultados de área superficial específica para as fases estão dentro da faixa encontrada na literatura, quando utilizado o mesmo método de caracterização (AKKURTA et al., 2003; ASSAADA; ISSA, 2014; MANTELLATO et al.;2015).

Para a caracterização da massa específica das fases do clínquer por meio do frasco volumétrico de Chatelier conforme a ABNT (NBR, 16605:2007), seria necessária uma grande quantidade de amostra. Assim, optou-se por não realizar o experimento de modo a não inviabilizar o processo de síntese. Por esta

razão, foram utilizados os valores do banco de dados da Votorantim cimentos e conferidos com valores encontrados na literatura, os quais estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – RESULTADO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR BLAINE E MASSA ESPECÍFICA.

Características físicas das amostras							
	Alita	C₂S	C₃A	C₄AF	Gipsita	CaO	Ca(OH)₂
Área superficial por Blaine (cm²/g)	5.000	7.800	5.250	4.680	12.260	-	-
Massas específica (g/cm³)	3,18	3,31	3,06	3,89	2,32*	3,34	2,26

*A massa específica da gipsita foi obtida por medida experimental. Os demais valores foram extraídos do banco de dados da DRX da Votorantim Cimentos. FONTE: O Autor (2019).

O teor de óxidos (FRX) encontra-se na Tabela 14. Os valores apresentados nas Tabelas 13 e 14 são apenas para Alita, C₂S, C₃A, C₄AF e gipsita, pois a pequena quantidade obtida na síntese do C₃S não possibilitou uma caracterização como a das demais amostras. A gipsita utilizada é de origem natural e foi fornecido pela Votorantim Cimentos. Na Figura 42 estão apresentadas as diferenças entre óxidos CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ e FeO₃ da Tabela 14 em relação à porcentagem destes óxidos para os valores teóricos⁹ na obtenção de cada fase.

TABELA 14 – RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX.
Caracterização química das fases obtidas nas sínteses e gipsita – FRX

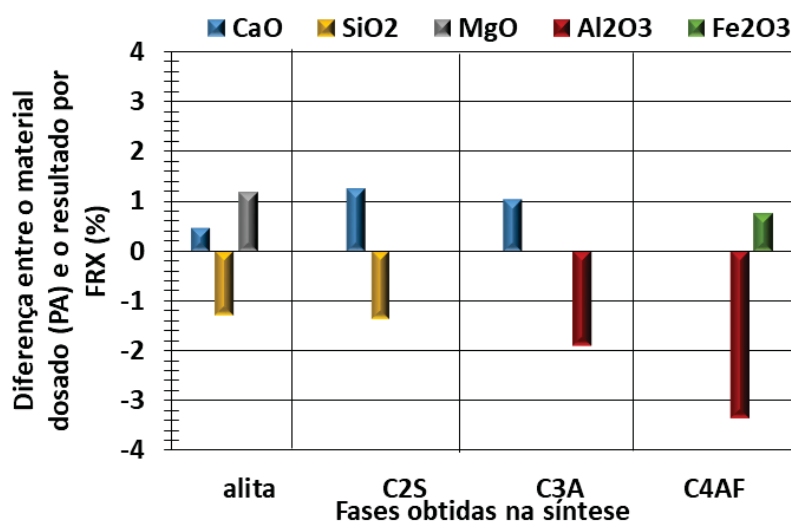
	Alita	C₂S	C₃A	C₄AF	Gipsita
SiO₂(%)	24,51	33,76	1,41	0,965	1,37
Al₂O₃(%)	0,13	0,13	35,8	17,654	0,54
Fe₂O₃(%)	0,07	0,05	00,13	33,663	0,22
CaO(%)	72,71	66,15	63,34	46,102	31,73
MgO(%)	3,19	0,32	1,11	0,617	0,1
Na₂O(%)	0,03	0	0,04	0,093	0,01
K₂O(%)	0,01	0,01	0,01	0,011	0,07
SO₃(%)	0,05	0,13	0,07	0,094	44,23
Mn₂O₃(%)	0,39	0,33	0,34	0,221	0,57
Perda ao Fogo (%)	0,24	0,07	0,24	0,29	21,02

FONTE: O Autor (2019).

⁹ Os valores teóricos para cada fase dos óxidos contidos em porcentagem de massa encontram-se na Tabela 4.

A maior diferença verificada entre os valores teórico e o experimental foi para o Al_2O_3 . Tal fato se explica em função da quantidade de impurezas verificada neste material PA (Tab. 12) superior a 2%. A dosagem dos materiais para a confecção dos nódulos foi realizada em função dos valores teóricos e não em função dos valores de caracterização dos materiais PA. Isso pode ter ocasionado as referidas diferenças. Ainda assim, foi verificado se a estrutura cristalina das fases caracterizada por DRX foram prejudicadas devido a diferença entre os valores teóricos e os de caracterização.

FIGURA 42 – DIFERENÇA ENTRE O VALOR TEÓRICO DE ÓXIDOS PARA CADA FASE EM RELAÇÃO AO RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FRX.



FONTE: O Autor (2019).

Na Tabela 15, encontra-se apresentada a porcentagem em massa das fases obtidas em cada processo de síntese caracterizados por DRX e quantificados pelo método de Rietveld. Os difratogramas de raios X estão discutidos nos próximos itens.

As fases C₃A e C₄AF apresentaram maior pureza, 98,5% e 99,8% respectivamente. A presença do Fe₂O₃ e do Al₂O₃, os quais possuem menor ponto de fusão, favorece a inclusão do CaO na estrutura cristalina das fases. Dessa forma, inferiu-se que a impureza presente no reagente Al₂O₃ não interferiu na formação das fases C₃A e C₄AF. Para as demais fases, os teores de CaO remanescente resultaram em torno de 5%.

Alguns fatores podem ter sido responsáveis pelo elevado teor de CaO, quais sejam: uma temperatura insuficiente de queima, uma dosagem inadequada, uma moagem insatisfatória e a falta de homogeneidade da farinha (JAVELLANA; JAWED, 1982; MTARFI et al.; 2017).

TABELA 15 – RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DAS FASES QUÍMICAS DA PASTA CIMENTÍCIA, POR DRX.

Caracterização química das fases obtidas nas sínteses e gipsita – DRX						
Produto da síntese por fase	C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF	Alita	Gipsita
C₃S (%)	94,6	-	-	-	93,0	-
C₂S (%)	-	94,9	-	-	-	-
C₃A (%)	-	-	98,5	-	-	-
C₄AF (%)	-	-	-	99,8	-	-
CaO (%)	4,9	5,1	1,2	0,2	6,6	-
Ca(OH)₂ (%)	0,5	-	0,3	-	0,4	-
Quartzo (%)	-	-	-	-	-	0,16
Gipsita (%)	-	-	-	-	-	97,52
Calcita (%)	-	-	-	-	-	1,51
Basanita (%)	-	-	-	-	-	0,46
Anidrita (%)	-	-	-	-	-	0,35
Total de amostra (g)	30	120	150	92	250	-

FONTE: O Autor (2019).

A temperatura usada para o C₃S foi elevada. Talvez fosse possível aumentar o tempo de sinteração de 4 para 8 h, utilizando a mesma quantidade de 30 nódulos (tendo em vista a influência do tempo para redução do CaO, conforme mostrado no Apêndice 1 – C). Entretanto, utilizar este processo de síntese elevaria muito o tempo para produção das fases no forno EDG, além de um desgaste excessivo para a resistência de aquecimento devido à necessidade de um resfriamento brusco, com a retirada da amostra à 1600 °C.

A dosagem é fator que poderia ser considerado, visto que os cálculos foram realizados conforme os valores teóricos e não em relação aos valores de caracterização dos reagentes. O único reagente que apresentou maior quantidade de impureza foi, no entanto, o Al₂O₃, o qual não foi empregado na alita e tampouco no C₃S.

A hipótese de que a moagem foi deficiente também pode ser descartada, pois os tamanhos das partículas dos reagentes são inferiores a 75 µm. A

verificação foi realizada com o peneiramento aerodinâmico e todas as amostras apresentaram 100% de material inferior a 75 µm.

A possibilidade do elevado nível de CaO livre pode ser atribuída então à homogeneização das misturas, as quais foram realizadas manualmente com agitação de um recipiente por 5 minutos. Este processo mostrou-se promissor em relação à homogeneização via úmida manual (Apêndice 1 – A). Outros processos de homogeneização podem ser testados em trabalhos futuros para uma melhor eficácia.

Os polimorfos encontrados para cada fase não foram apresentados na Tabela 15, pois serão discutidos juntamente com os difratogramas de raios X, nos itens subsequentes deste capítulo. O erro máximo (GOF – *Goodness of Fit*) obtido no tratamento dos DRXs para todas as fases foi de 3,98. Conforme Gobbo (2009), valores de GOF inferiores a 5 são resultados de um bom refinamento.

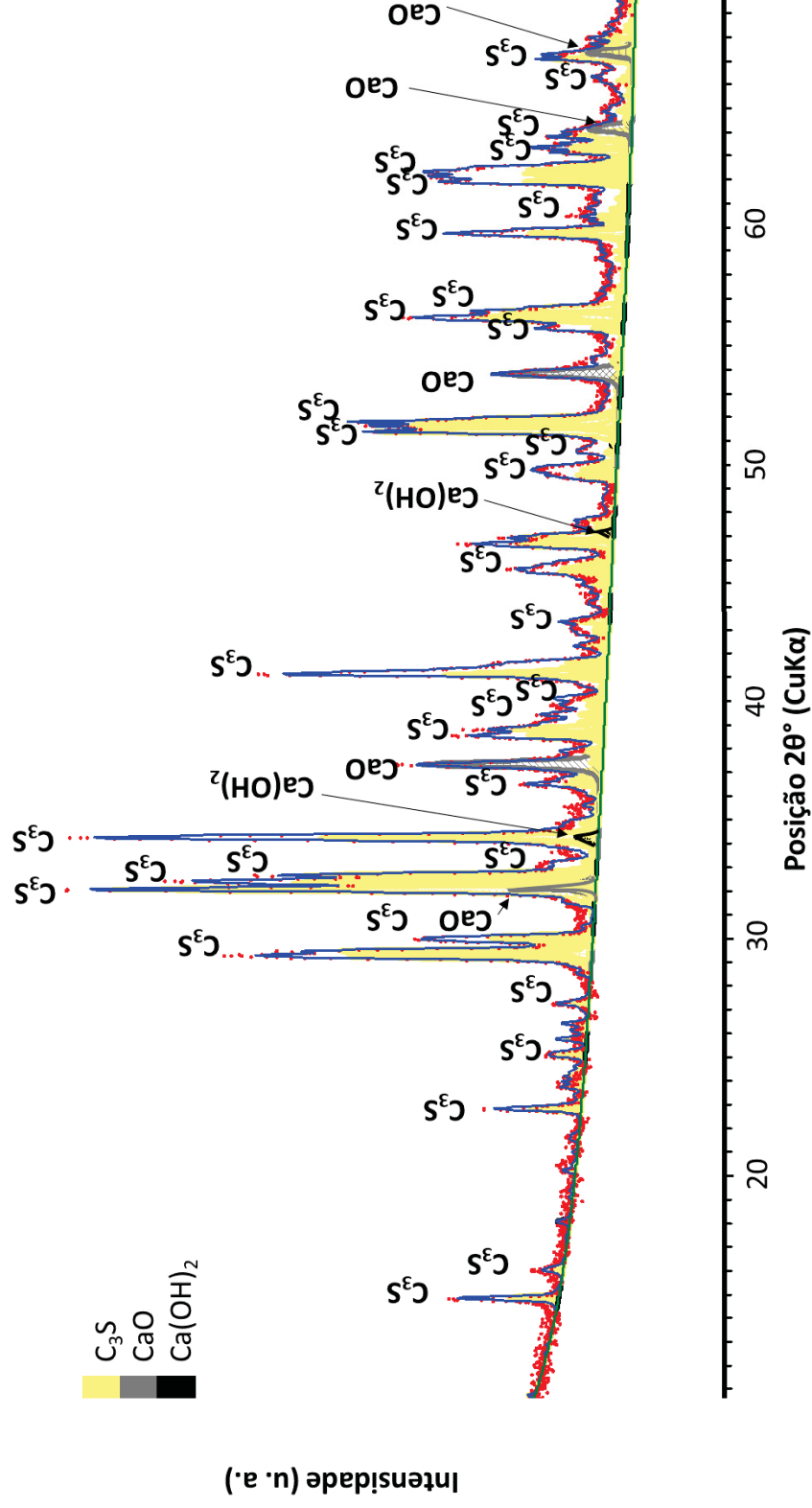
Em relação à gipsita, observou-se que também apresentou elevada pureza e a quantidade de anidrita foi inferior a 0,5%. A água combinada e de cristalização foram de 1,75% e 19,73%, respectivamente. Isso indica que a gipsita foi correspondente a de um sulfato dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a sua relação CaO/SO₃ foi de 0,71.

Apesar do tamanho de partículas ter sido mais grosseiro para a gipsita em relação a C₂S (Fig. 40), a área superficial específica foi a maior (Tab. 13). Assim a gipsita pode influenciar em maior demanda de água nas pastas. Isso foi avaliado nos resultados reológicos entre as composições monofásicas sem gipsita, C₃S_M e C₂S_M, e nas bifásicas com gipsita, C₃S_B e C₂S_B.

4.2.1 C₃S

A DRX obtido na síntese do C₃S está apresentado na Figura 43, sendo verificada a maior quantidade de picos para o C₃S, mas, também, estiveram presentes o Ca(OH)₂ e o CaO. Foram destacados na Figura 43 cinco picos referentes à presença do CaO (em cinza, ângulos 32,147°, 37,299°, 53,802°, 64,275°, 67,509° 2θ), dois para o Ca(OH)₂ (em preto, ângulos 18,054° e 34,206°) e todos os demais picos foram de predominância do C₃S.

FIGURA 43 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PRODUTO DE SÍNTESE DO C_3S .



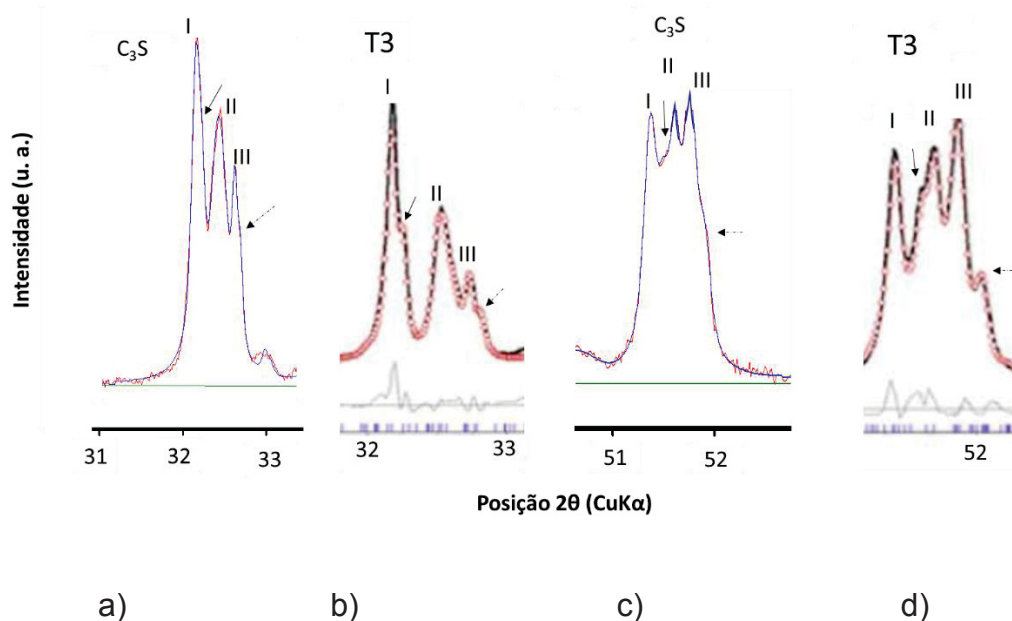
Descrição da imagem: linha pontilhada em vermelho, resultado do ensaio; linha azul, calculado; e verde a linha base. Os histogramas preenchendo os picos são referentes às três fases verificadas na análise: em amarelo são os picos referente ao C_3S , em cinza ao CaO e em preto ao $Ca(OH)_2$. FONTE: O Autor (2019).

Na Fig. 44 (a) e (d) encontram-se os picos denominados aqui I, II e III para o intervalo angular de 32° a 33° e 51° a 52° 2 θ , respectivamente. As setas cheia e tracejada indicam sobreposição de picos, podendo ser oriundas tanto do próprio polimorfo quanto do CaO remanescente.

Na Fig. 44 (b) e (c) são também apresentados os resultados para o C₃S - T3 obtido por Ren et al. (2017, p. 131). A principal diferença é quantidade de CaO, sendo verificado pelos autores o teor final de 0,2%, enquanto na presente pesquisa o teor foi de 4,9%.

Os processos de sínteses foram realizados com a mesma temperatura (1600 °C), mas no estudo de REN et al. (2017, p. 130) foi utilizado 1% de Al₂O₃, 0,7% de Fe₂O₃ e o tempo de queima, a quantidade de nódulos e os sistemas de homogeneização das matérias primas foram feitos de formas distintas.

FIGURA 44 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ESTRUTURA TRICLÍNICA DO C₃S.



Descrição da imagem: a) intervalo angular de 31° a 33°, linha vermelha, resultado do ensaio e a linha azul é a calculada, em verde a linha base (FONTE: O Autor, 2018); b) mesmo intervalo angular para amostra de alita com 0,2 % de CaO (FONTE: REN et al., 2017), sendo a linha vermelha o resultado do ensaio, a linha preta o resultado calculado; c) intervalo angular de 51° a 52° (FONTE: O Autor, 2018); d) resultado para o intervalo angular de 51° a 52° da amostra de alita (REN et al., 2017).

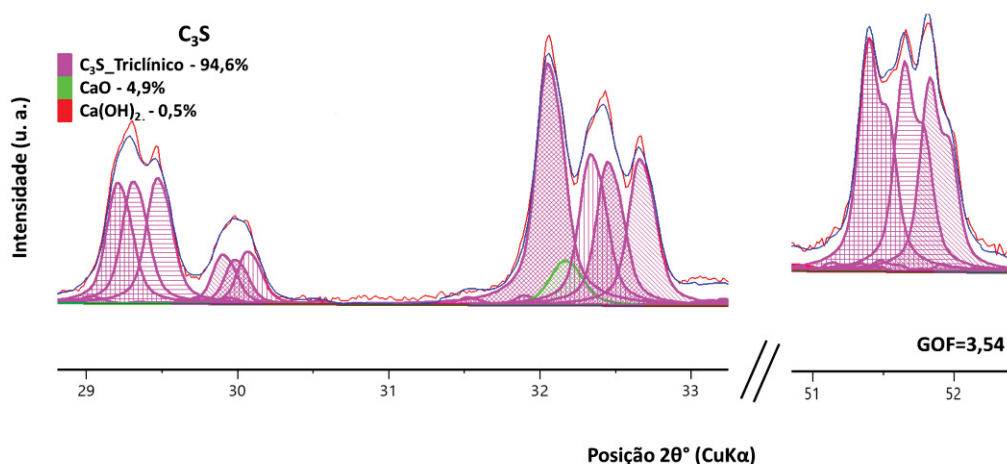
Ao analisar a Figura 45 para o mesmo intervalo angular, percebe-se a influência do CaO remanescente (cor verde), que proporcionou aumento na intensidade entre os ângulos de 32,1° a 32,5°. Tal fato dificulta a visualização das sobreposições do polimorfo triclínico, fazendo com que o perfil da curva

apresente pequenas alterações em relação ao obtido por REN et al. (2017, p. 131), Fig. 44 (b).

No intervalo angular de 51° a 52° (2θ) existe, apenas, a estrutura triclínica (Figura 45). Neste caso, os perfis das curvas apresentadas na Figura 44 (c) e (d) foram muito semelhantes. No refinamento por Rietveld, o parâmetro de referência utilizado foi o de Golovastikov et al. (1975), que se referiu à estrutura T_1 , sendo a única referência para estrutura triclínica disponível no banco de dados utilizado.

A partir da Figura 4 do item 2.2.1, padrões difratométricos de raios X dos sistemas cristalinos triclínico, é possível observar as diferenças entre T_1 e T_3 . Pode-se assim concluir que a estrutura que melhor representa o resultado obtido na síntese para o C_3S é a Triclínica - T_3 .

FIGURA 45 –DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O C_3S TRICLÍNICO (NA COR ROSA) NO INTERVALO ANGULAR DE 29° A 33° E 51° A 52° E DO CaO (NA COR VERDE).



FONTE: O Autor (2019).

Embora o teor de CaO seja elevado, foi possível identificar as fases obtidas na síntese, bem como determinar a presença de apenas um polimorfo e obter um C_3S sem C_2S remanescente.

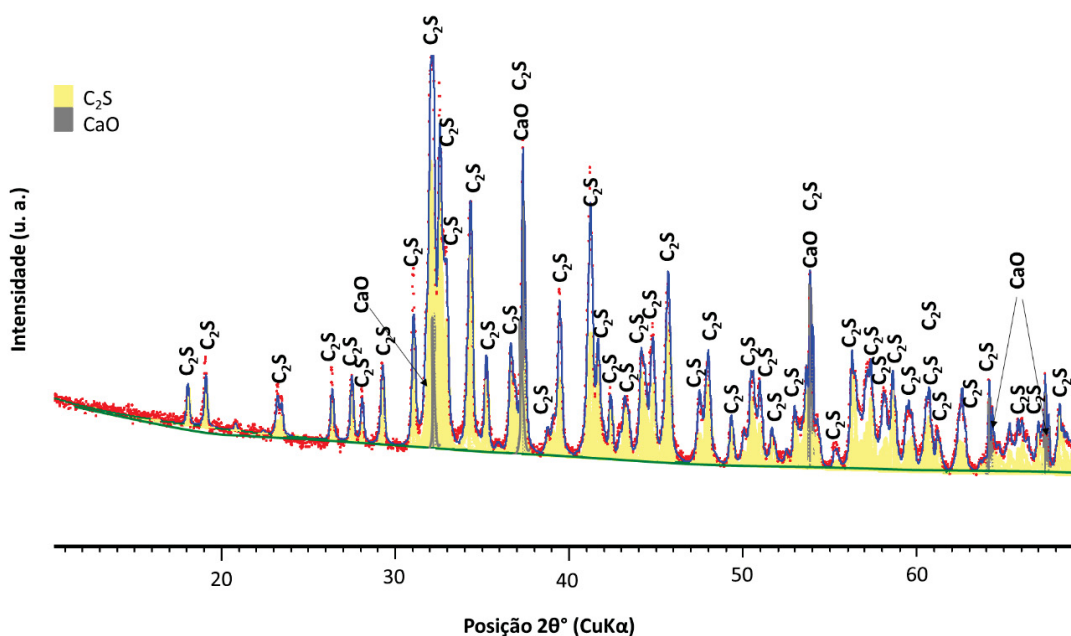
Para reduzir este resíduo de cal livre pode-se avaliar questões como: homogeneização da matéria prima (Apêndice 1 – A), número de nódulos por síntese (Apêndice 1 – B e C) e tempo de queima (Apêndice 1 – C).

4.2.2 C₂S

Na Figura 46, encontra-se a DRX para o intervalo angular medido, de 10° a 70° 2 θ . Foi verificada a presença de duas fases C₂S (em amarelo) e CaO (em cinza). Esse último, com destaque para os cinco principais picos de maior intensidade.

A presença de CaO foi elevada, 5,1%. Tal fato dificultou a análise da DRX para a fase C₂S, principalmente para os picos localizado entre 31,5° e 32,3° 2 θ , conforme Fig. 47 (A) e (B).

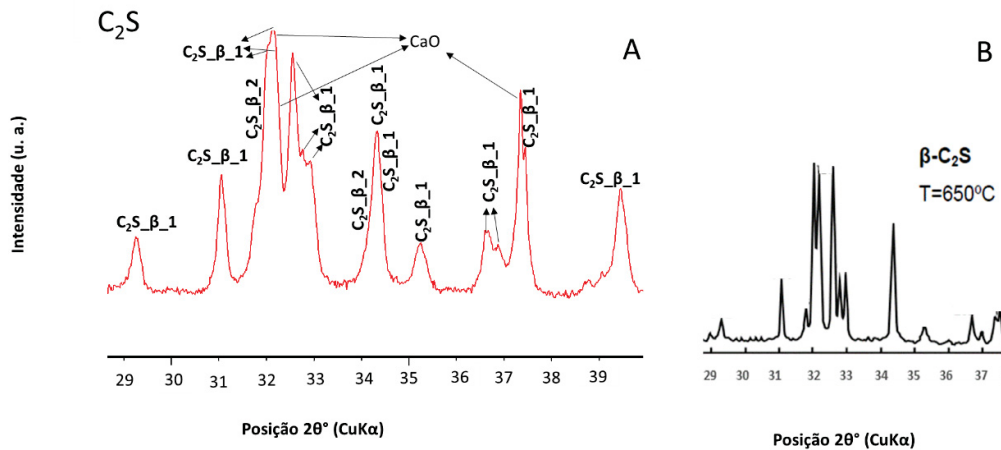
FIGURA 46 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PRODUTO DE SÍNTESE DO C₂S.



Descrição da imagem: linha pontilhada em vermelho, resultado do ensaio; linha azul, o resultado calculado; e a linha verde é a linha base. Os histogramas preenchendo os picos são referentes às duas fases verificadas na análise: os picos referentes ao C₂S amarelos; em cinza são os do CaO. FONTE: O Autor (2019).

Os dois picos do C₂S- β (32,14° e 32,22°) resultaram em apenas um pico devido à presença do CaO (32,18° e 32,27°), conforme Figura 47 (A). Ainda, foi possível avaliar a recorrência do CaO pelo pico 37,34° que apresentou elevada intensidade, tal como se pode ver nas Figuras 47 (A) e 48. Na ausência do CaO, este pico teria intensidade inferior ao pico seguinte, 37,44°, como mostrado na Figura 47 (B).

FIGURA 47 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C₂S PARA OS PICOS DE MAIOR REPRESENTAÇÃO DO POLIMORFO β (BETA).

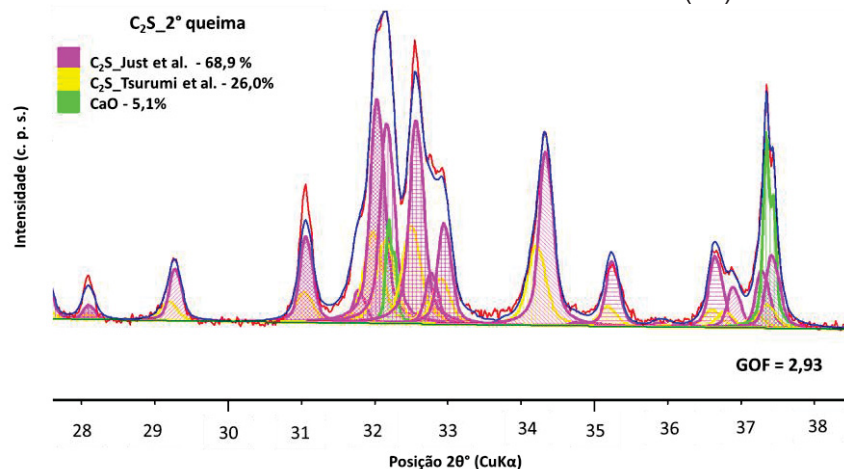


Descrição das imagens: A) amostra de C₂S_β_1 (cr.JOST et al., 1970) e C₂S_β_1 (cr. TSURUMI et al., 1994) e o CaO com cr. 00-043-1001. FONTE: O Autor (2018). B) C₂S_β. FONTE: Mumme et al. (1995); Catti et al. (1983); Jost et al. (1970) e Midgley (1952), *apud* Gobbo (2009).

A Figura 48, está apresentada a influência das fases na intensidade dos picos, sendo que a cor rosa representa o polimorfo β do C₂S, e a cor verde, a interferência no perfil da curva devido ao CaO remanescente.

Ainda que a temperatura de síntese tenha sido inferior à utilizado na literatura, apenas 950 °C, optou-se pelo processo que apresentou menor ocorrência de polimorfos. Mesmo o teor de CaO sendo elevado, os picos característicos para o polimorfo C₂S-β foram identificados e quantificados.

FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C₂S COM ESTRUTURA MONOCLÍNICA (β) PARA O INTERVALO ANGULAR DE 28° A 38° (2θ).



Descrição da imagem: a linha vermelha é a curva obtida no ensaio e a azul a calculada. A presença do C₂S_β na cor rosa refere-se a Jost et al. (1970) Tsurumi et al. (1994), por sua vez, está representado pela cor amarela, e o CaO, em verde. FONTE: O Autor (2019).

Na síntese do C_2S diferentes processos foram realizados até encontrar um procedimento que minimizasse a presença do polimorfo C_2S_γ , o qual apresenta baixa reatividade (TAYLOR, 1990, 19). A outra razão pela persistência em obter apenas o C_2S_β é porque nos clínqueres, geralmente, a maior ocorrência é para este polimorfo (WESSELSKY e JENSEN, 2009, p. 975).

A principal dificuldade encontrada na síntese do C_2S foi definir o resfriamento empregado, que inicialmente era igual ao realizado para o C_3S . Contudo, este não apresentou rapidez suficiente para impedir a reversão da fase C_2S_α para C_2S_γ . Neste caso, as temperaturas testadas foram superiores à $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

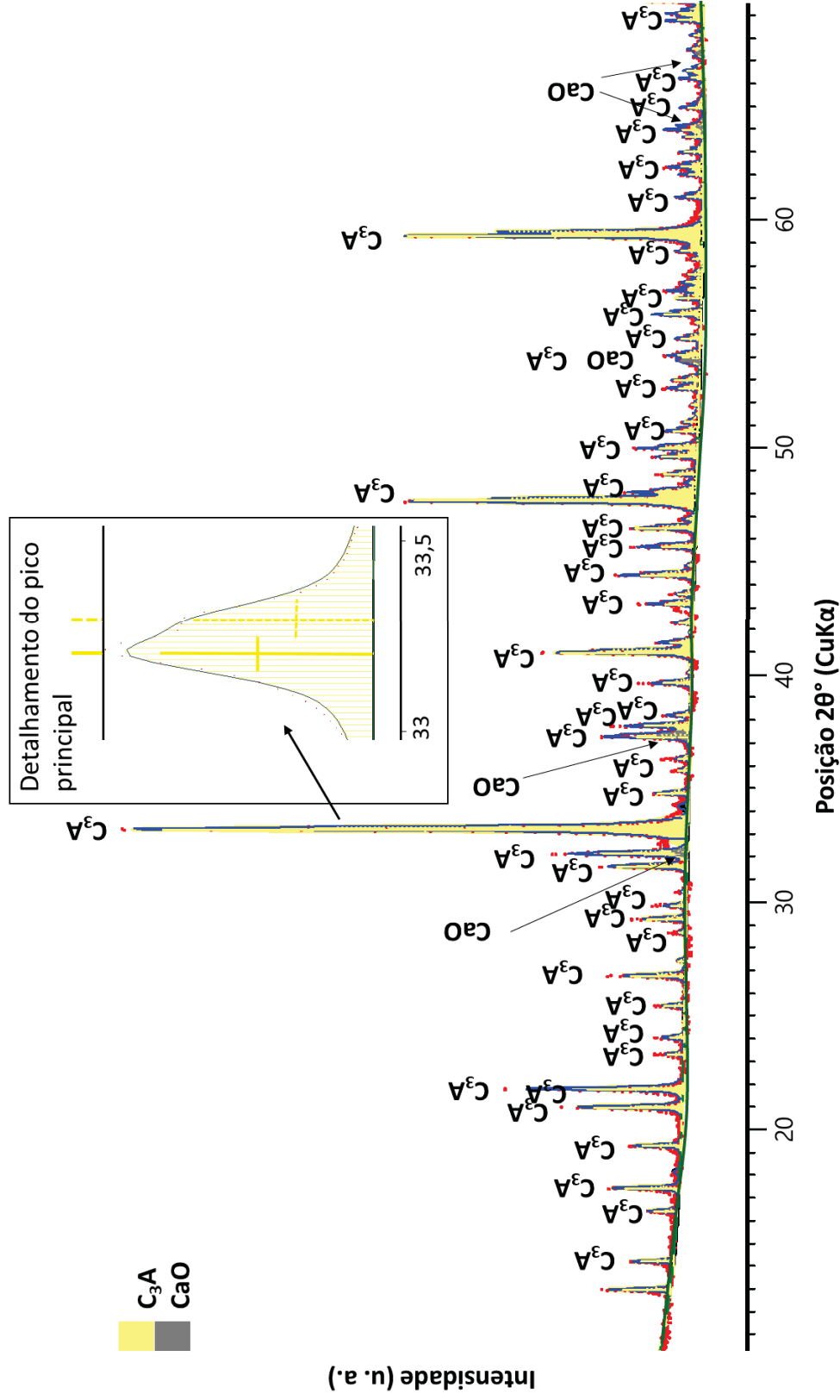
Ao utilizar o processo de síntese descrito no item 3.2.2 com resfriamento lento, sob temperatura ambiente (aproximadamente $35\text{ }^\circ\text{C}$ - sala dos fornos) e menor temperatura de queima ($950\text{ }^\circ\text{C}$) não ocorreu alteração no polimorfo, sendo predominantemente C_2S_β . Isso deve-se ao fato da queima ter sido realizada em baixa temperatura, dificultando a formação do polimorfo C_2S_α .

4.2.3 C_3A

O C_3A obtido na síntese apresentou um sistema cristalino cúbico (Figura 49), devido à não utilização de dopagem. A curva resultante do experimento está apresentada em uma linha pontilhada vermelha, enquanto a linha base está representada por uma linha verde.

Em um quadro em destaque dentro da Figura 49 foi apresentado o detalhamento para o pico principal do C_3A . A linha azul foi correspondente ao resultado do refinamento pelo método de Rietveld. O erro GOF obtido no tratamento foi de GOF de 3,98. Ao comparar o resultado de síntese com os padrões difratométricos apresentados na Figura 9 (a) do item 2.2.3, C_3A cúbico, foi possível observar que os picos de maior intensidade foram idênticos para as posições angulares de $33,202^\circ$ e $33,287^\circ$.

FIGURA 49 – RESULTADO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO NA SÍNTESE DO C₃A CÚBICO.



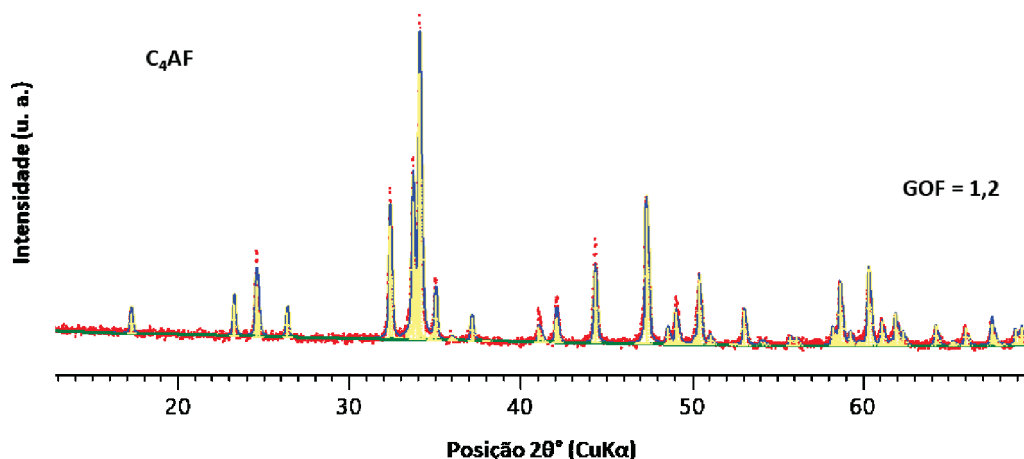
Descrição da imagem: a linha pontilhada em vermelha é o resultado do ensaio; a linha azul é o calculado por refinamento de Rietveld. O preenchimento dos picos em amarelo corresponde à presença do C₃A e em cinza ao CaO. No quadrado dentro da figura refere-se ao detalhamento do pico principal. FONTE: O Autor (2019).

Foi possível atingir baixa quantidade de CaO, inferior a 1,2%, sendo difícil identificar sua presença (cor cinza) na Figura 46. A pureza do C₃A para este processo de síntese é de 98,8%, podendo ser recomendada a utilização deste processo de síntese em trabalhos futuros. Tal fato indica que a impureza identificada para o reagente PA utilizado (Al₂O₃, apresentada na Figura 36) não influenciou produto da síntese.

4.2.4 C₄AF

O C₄AF obtido na síntese apresentou difratograma de raios X igual ao encontrado por Suzuki et al. (1996), Fig. 10. Na análise pelo modelo de Rietveld, foi utilizado como padrão de referente a Brownmillerite com sistema cristalino ortorrômbico. Os dois principais picos (33,84° e 33,92°) para o C₄AF não se sobrepõem aos picos principais das demais fases, C₃A, C₂S e C₃S. Tal fato facilita a identificação da fase em sistemas cimentícios.

FIGURA 50 – RESULTADO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA C₄AF OBTIDA POR SÍNTESE.



Descrição da imagem: a linha pontilhada vermelha é o resultado do ensaio; a linha azul é a calculada; e a linha base, por sua vez, está em verde. FONTE: O Autor (2019).

O maior teor de CaO encontrado foi de 0,2%, sem a presença de Ca(OH)₂ para todas as sete bateladas realizadas. Desta forma, a pureza obtida foi de praticamente 100% para essa fase e o erro GOF foi 1,2. O procedimento de síntese do C₄AF é também recomendado.

4.2.5 Alita

A alita apresentou dois polimorfos: o monoclinico (de la TORRE et al., 2002; MUMME et al., 1995) e o triclinico (GOLOVASTIKOV et al., 1975), sendo este último o predominante. Na Figura 51 encontra-se a DRX para o intervalo angular de 10° a 70° 2θ , com a indicação das fases: alita, CaO e Ca(OH)_2 .

Ainda na Figura 51, em destaque, estão cinco picos referentes à presença do CaO (em cinza, ângulos $32,147^\circ$, $37,299^\circ$, $53,802^\circ$, $64,275^\circ$, $67,509^\circ$ 2θ) e três picos do Ca(OH)_2 (em preto, ângulos $18,054^\circ$, $34,206^\circ$ e $47,1986^\circ$). Os demais são referentes a alita.

Na Figura 52 são apresentados os picos principais da alita e a contribuição dos polimorfos para cada pico. A porcentagem em massa do triclinico é de 52,6% (cor cinza), 40,4% para o monoclinico (verde e vermelho), 0,5% representa a portlandita (rosa) e o CaO remanescente (cor azul) foi elevado, 6,6%.

De la Torre et al. (2002) apresentou um estudo da aplicação de Rietveld para alita contendo magnésio. Foi avaliada a alteração do polimorfo do C_3S em relação à alita. Os autores concluíram que o aumento no teor de magnésio acarreta alteração na estrutura cristalina, sendo elas:

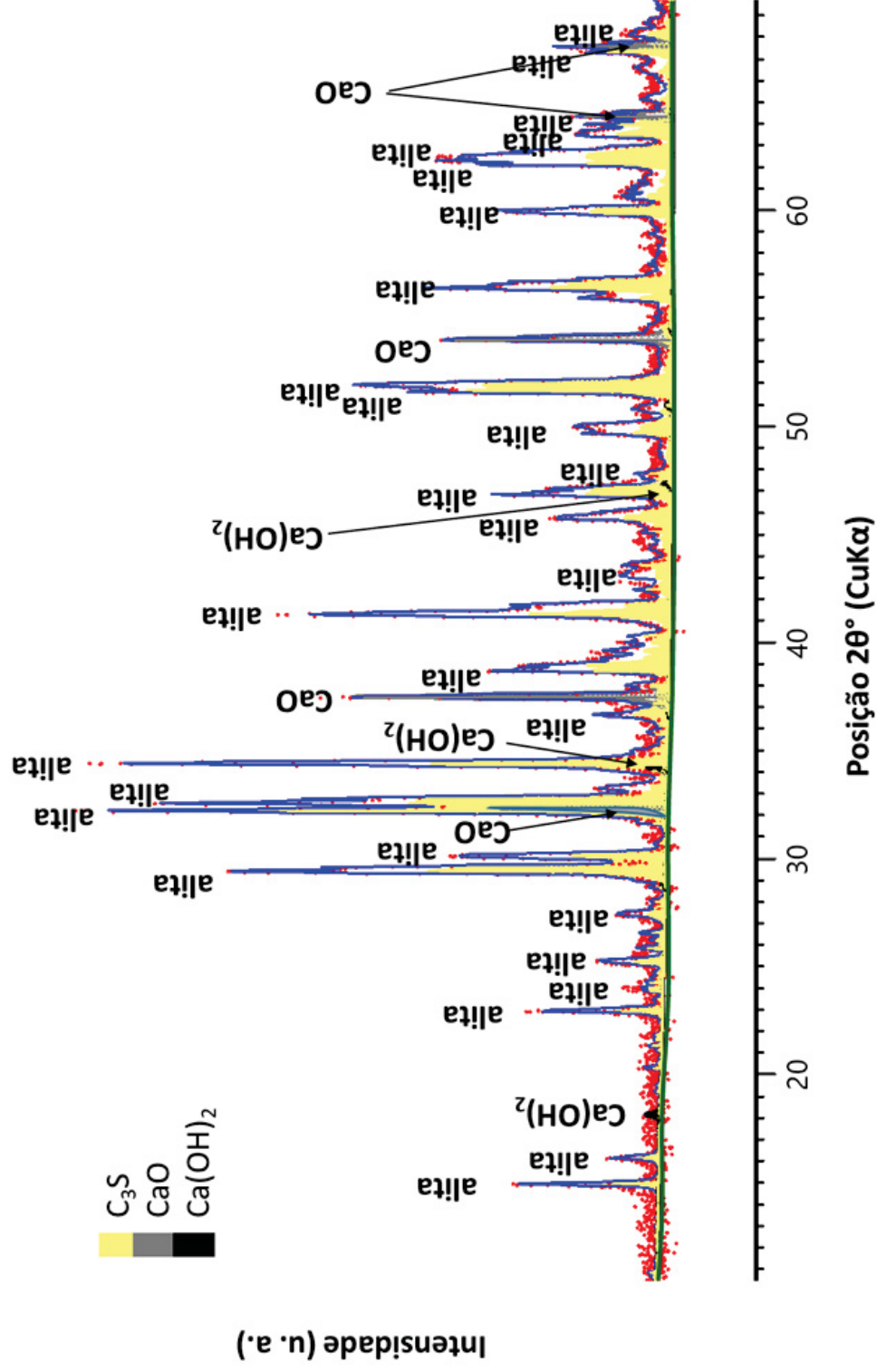
- $T_1 \text{ sem Mg} \rightarrow T_3 \text{ para baixo Mg} \rightarrow T_3 + M_3 \text{ para alto teor de Mg.}$

A mesma tendência foi verificada para a alita com 2% de MgO , cujo polimorfo monoclinico foi identificado.

Na Figura 53 é possível observar as pequenas alterações no difratograma devido à presença do magnésio em relação ao C_3S apresentado do item 4.2.2.1. As alterações em decorrência da adição do Mg estão indicadas com o apontamento da seta preta.

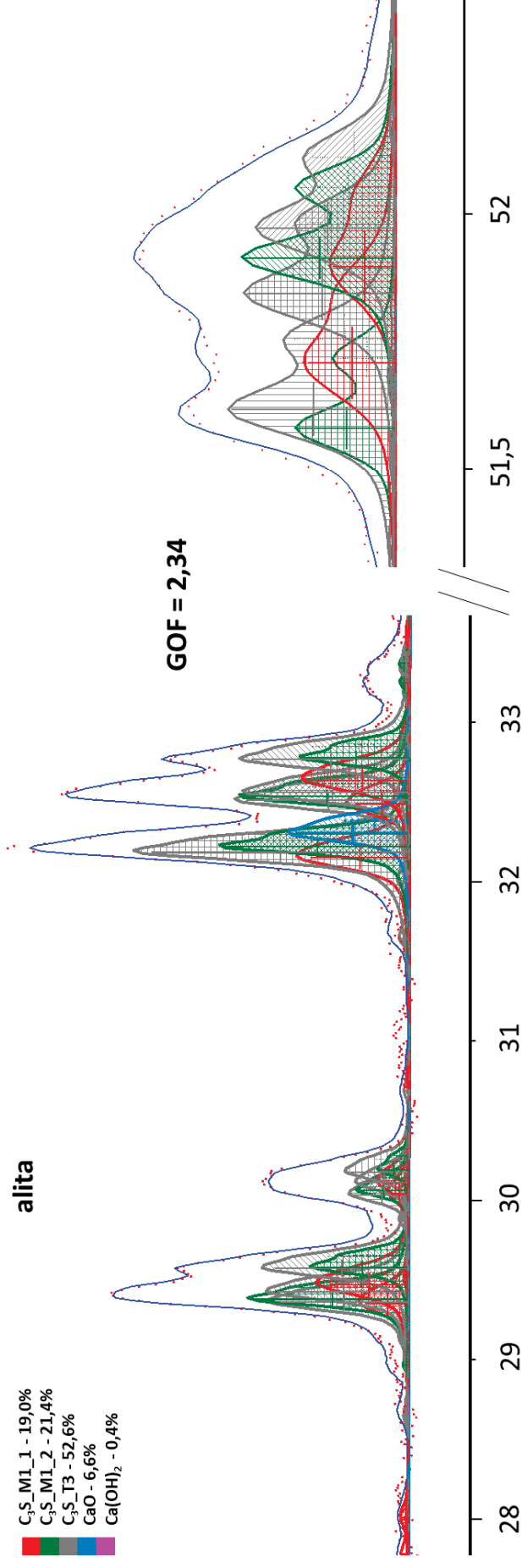
O Mg promoveu a ocorrência do polimorfo monoclinico - M_1 . Ainda assim, o T_3 foi predominante. Na Figura 53 (B) está mais evidente a alteração na alita devido ao teor Mg utilizado, apresentando apenas dois picos, enquanto o C_3S exibe os 3 picos bem definidos para o mesmo intervalo angular.

FIGURA 51 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA A COMPOSIÇÃO CRISTALINA DA ALITA COM AS IMPUREZAS CaO E Ca(OH)_2 .



Descrição da imagem: a linha pontilhada vermelha é o resultado do ensaio; a linha azul é a calculada; e a linha base está em verde. Os preenchimentos em amarelo são referentes a alita. Em cinza, vê-se o CaO e o Ca(OH)_2 na cor preto. FONTE: O Autor (2019).

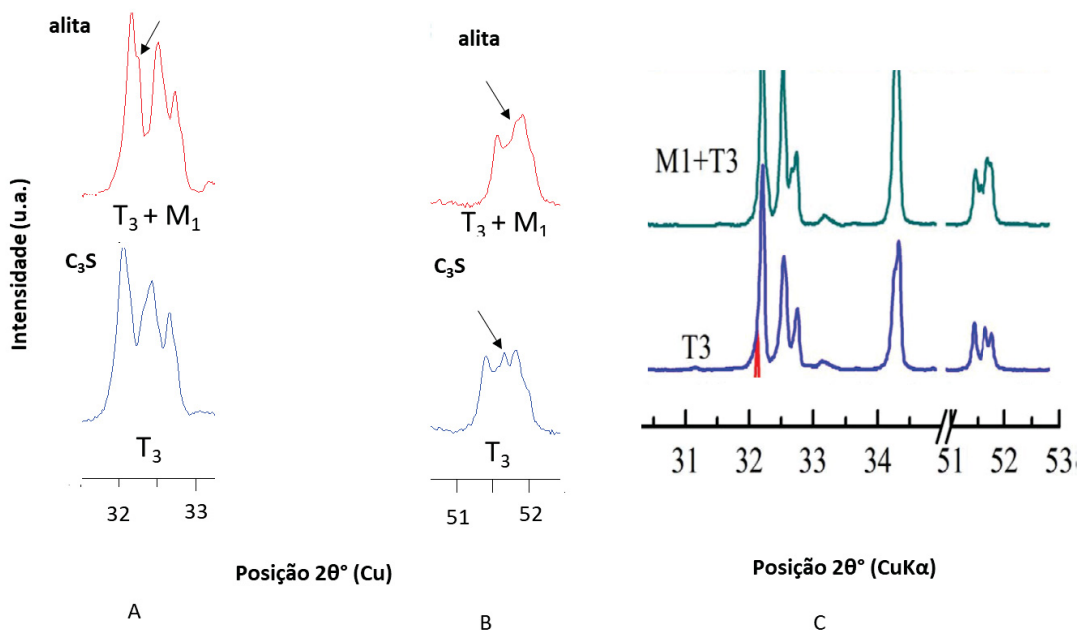
FIGURA 52 – DIFRATOGRAMAS PARA A ESTRUTURA MONOCLÍNICA E TRICLÍNICA DA ALITA, NO INTERVALO ANGULAR DE 29° A 33° E 51° A 52°.



Descrição da imagem: são apresentadas as contribuições por polimorfo na intensidade dos picos devido às sobreposições: o Triclínico (na cor cinza), o Monoclínico (verde e vermelho), o CaO (na cor azul) e o Ca(OH)₂ (cor rosa). FONTE: O Autor (2019).

Na Figura 53 (C) foram apresentados os parâmetros difratométricos para as amostras de C_3S , M_1+T_3 e T_3 , sendo estes dois polimorfos os que melhor representaram o resultado encontrado na síntese da alita e do C_3S nesta pesquisa.

FIGURA 53 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: A) DA ALITA (VERMELHO); B) DO C_3S (AZUL); C) ESTRUTURAS DE C_3S .



Descrição das imagens: A) intervalo angular de 32° a 33° (FONTE: O Autor, 2019); B) picos entre 51° a 52° 2θ (FONTE: O Autor, 2019); C) parâmetros difratométricos da DRX para estruturas de C_3S (FONTE: REN et al. (2017)).

O processo de queima da alita pode ser avaliado pelo teor de CaO remanescente. Na primeira queima o teor foi de 10,4%. Após a moagem e a execução da segunda queima, o teor reduziu para 6,6%. A segunda queima possibilitou reduzir aproximadamente 36,5% do teor de CaO , entretanto, o teor remanescente ainda foi elevado. Outras adições poderiam ser utilizadas, como Al e Fe , o que fica aqui registrado como recomendação para trabalhos futuros.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES

As composições químicas foram calculadas a partir dos valores obtidos quantitativamente, para cada fase, pelo método de Rietveld, apresentados na Tabela 15. Assim, foi considerada a porcentagem de cada fase nas composições

(Tabelas 9 e 10, item 3.4) e acrescentados os valores de impurezas, CaO e Ca(OH)₂, devido ao processo de síntese.

Na Tabela 16 encontram-se os resultados da composição química calculados para as amostras monofásicas e bifásicas. As composições Alita_M, C₂S_M, C₃A_M e C₄AF_M são as fases puras. A quantidade de CaO representa, portanto a pureza da fase. Nas composições bifásicas, o teor de CaO reduziu à medida que aumento o teor de gipsita empregado. A maior abrangência no teor de gipsita, nas composições C₃A_B1 a C₃A_B4 e C₄AF_B1 a C₄AF_B4, foi realizada devido à sua maior influência na cinética de hidratação destas fases.

TABELA16 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DOS RESULTADOS INDIVIDUAIS DE CADA FASE E GIPSITA – MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS, PORCENTAGEM EM RELAÇÃO À MASSA.

Composição química calculada para os Sistemas Monofásicos				
	Fase (%)	CaO (%)	Ca(OH) ₂ (%)	
Alita_M	93	6,6	0,4	
C ₂ S_M	94,9	5,1	0	
C ₃ A_M	98,5	1,2	0,3	
C ₄ AF_M	99,8	0,2	0	
Composição química calculada para os Sistemas Bifásicos				
	Fase (%)	CaO (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Gipsita (%)
Alita_B	89,92	6,38	0,39	3,31
C ₂ S_B	77,06	4,14	0	18,8
C ₃ A_B1	94,56	1,15	0,29	4
C ₃ A_B2	84,57	1,03	0,26	14,14
C ₃ A_B3	71,71	0,87	0,22	27,2
C ₃ A_B4	55,63	0,68	0,17	43,52
C ₄ AF_B1	95,8	0,2	0	4
C ₄ AF_B2	90,57	0,18	0	9,25
C ₄ AF_B3	82,04	0,16	0	17,8
C ₄ AF_B4	71,4	0,12	0	28,48

FONTE: O Autor (2019).

Na Tabela 17, estão apresentadas as composições trifásicas e polifásicas. Para as trifásicas, o principal objetivo foi compreender como a variação da relação C₄AF/C₃A influenciou na hidratação e na reologia das pastas sob gipsita constante.

As composições polifásicas apresentaram um aumento nos teores de CaO à medida que ocorreu o acréscimo na alita ou C₂S, ou seja, na concentração de silicatos. Os teores de CaO finais para as composições polifásicas foram maiores do que nos cimentos comerciais.

Os cimentos Portland, de forma geral, apresentam teores inferiores a 2% de CaO, o que é um indicativo de moagem e de sinterização adequadas (MTARFI et al., 2017). Entretanto, Nawaz et al. (2016) obtiveram resultados de durabilidade satisfatórios para teores de cal livre superiores à 10%, mas nesse caso, o teor de trióxido de enxofre (SO₃) foi inferior a 5% e as composições analisadas apresentaram ainda 20% de cinza volante.

A cal livre reage rapidamente com a água para formar o Ca(OH)₂, esta reação é exotérmica e devido à formação do hidrato pode promover a redução na fluidez (NAWAZ et al, 2016). Isso também foi verificado por Mtafi et al. (2017), indicando ainda que este aumento na consistência passa a ser mais evidente a partir de teores acima de 4% de CaO.

TABELA 17 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DOS RESULTADOS INDIVIDUAIS DE CADA FASE E GIPSITA – TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS, PORCENTAGEM EM RELAÇÃO À MASSA.

Composição química calculada para os Sistemas Trifásicos					
	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	CaO	Ca(OH) ₂
C ₃ A_C ₄ AF_T1	22,46	49,02	28,00	0,40	0,10
C ₃ A_C ₄ AF_T2	35,46	35,93	28,00	0,53	0,11
C ₃ A_C ₄ AF_T3	47,28	23,95	28,00	0,62	0,14

Composição química calculada para os Sistemas Polifásicos							
	Alita	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	CaO	Ca(OH) ₂
Clínquer_P1	48,83	17,37	10,05	14,97	4,00	4,55	0,24
Clínquer_P2	51,99	18,98	9,95	9,98	4,00	4,85	0,25
Clínquer_P3	57,75	11,20	7,19	14,77	4,00	4,82	0,27
Clínquer_P4	66,40	8,82	5,02	10,18	4,00	5,27	0,30
Clínquer_P5	72,54	3,99	6,90	6,79	4,00	5,46	0,33

FONTE: O Autor (2019).

As composições monofásicas e bifásicas contendo alita e C₂S resultaram em teores de cal livre superior a 4%. O mesmo foi verificado para as composições polifásicas. Nesse último sistema, a variação do CaO entre as composições foi de 4,55, a 5,46%, ou seja, inferior a 1% entre amostras polifásicas. As quantidades de hidróxido de cálcio calculadas para as composições foram inferiores a 0,4%, sendo a presença deste hidrato atribuída ao contato com a umidade ambiente durante o manuseio das amostras.

Algumas relações entre as fases foram calculadas para as composições polifásicas e estão apresentadas na Tabela 18.

TABELA 18 – COEFICIENTES DAS FASES PRESENTES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.

Relações entre Fases dos Sistemas Polifásicos				
Composições	Silicatos/ aluminatos	Alita/C ₂ S	C ₄ AF/ C ₃ A	C ₃ A+C ₄ AF/ CaSO ₄
Clínquer_P1	2,6	2,8	1,5	6,3
Clínquer_P2	3,6	2,7	1,0	5,0
Clínquer_P3	3,1	5,2	2,1	5,5
Clínquer_P4	4,9	7,5	2,0	3,8
Clínquer_P5	5,6	18,2	1,0	3,42

FONTE: O Autor (2019).

As relações entre as fases são: a quantidade de silicatos sobre os aluminatos e ferroaluminatos ($\text{alita} + \text{C}_2\text{S} / \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$), relação entre silicatos ($\text{alita} / \text{C}_2\text{S}$), relação entre ferroaluminatos e aluminatos ($\text{C}_4\text{AF} / \text{C}_3\text{A}$) e, por fim, a relação do C_3A e a gipsita ($\text{C}_3\text{A} / \text{gipsita}$). Esses coeficientes fornecem parâmetros de distinção entre as composições e puderam auxiliar na análise dos resultados de hidratação e do comportamento reológico.

As distribuições granulométricas para os sistemas monofásicos e bifásicos encontram-se na Figura 54 (A) a (F). Para a alita, não foi possível observar alteração entre os dois sistemas, tanto na frequência de partículas, Figura 54 (A), quanto na distribuição acumulada na Figura 54 (D). Isso ocorreu por duas razões: primeiramente, o teor adicionado de gipsita, 3,31%, é relativamente baixo; e segundo, porque o pico de maior frequência da gipsita (diâmetro de 5 μm) está posicionado justamente no segundo pico de maior frequência para alita, conforme Fig.40, item 4.2.

Por outro lado, a adição de 18,8% de gipsita na composição C_2S propiciou alteração no perfil da curva de distribuição granulométrica, sendo a composição bifásica a que apresentou um decréscimo na frequência de partículas finas, entre 1 e 2 μm e acréscimo entre 4 a 10 μm , Figura 54 (A) e (D).

O efeito da distribuição de partículas da gipsita foi observado para as amostras de $\text{C}_3\text{A}_\text{M}$ e $\text{C}_4\text{AF}_\text{M}$, se comparadas com as composições bifásicas, cujo aumento gradativo no teor de gipsita desloca o pico de maior frequência, aumentando a parcela de finos nas composições, ver Figura 54 (B) e (C). Esse efeito também pode ser observado nas distribuições acumuladas das Figuras 54 (E) e (F).

Na Figura 55 estão apresentadas as distribuições granulométricas para as composições trifásicas e polifásicas. Nas composições trifásicas a parcela

mais fina é a gipsita, que permanece constante. Desta forma, foi a diferença entre as distribuições do C₃A e do C₄AF que proporcionou as variações de frequência de partículas entre 5 e 20 µm, Figura 55 (A). Nas distribuições acumuladas, Fig. 55 (C), não foi possível verificar distinção entre as amostras C₃A_C₄AF_T1, C₃A_C₄AF_T2 e C₃A_C₄AF_T3.

As composições polifásicas também apresentaram teor fixo de gipsita. O maior número de fases e a diferença nos percentuais entre as fases, possibilitaram, contudo, a variação da distribuição granulométrica.

A maior presença de partículas finas é para a amostra com maior teor de C₂S, Clínter_P2, Figura 55 (B). Os Clínteres_P1 a P5 apresentaram cerca de 60% das estão partículas acumuladas no intervalo entre 3 e 30 µm, Fig. 55 (D). Esses valores estão dentro da faixa usual para cimentos comerciais (IGLESIAS et al., 1999, p. 730).

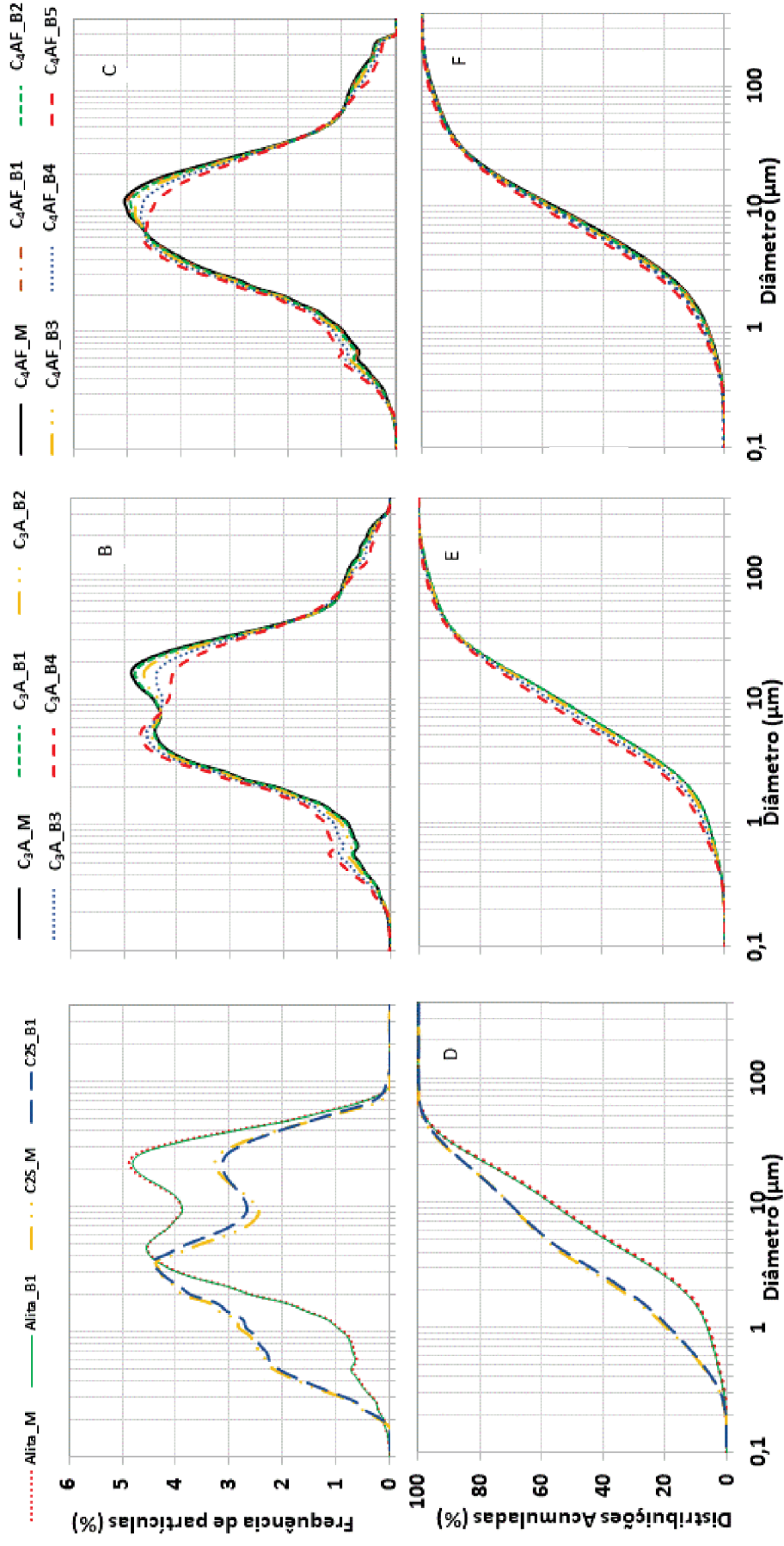
A Figura 56 (a) contém todas as distribuições granulométricas agrupadas, sendo possível observar a abrangência no diâmetro de partículas empregada nas composições, apresentando partículas desde 0,2 até 120 µm. Também é possível observar a variação entre os picos de maior frequência, posicionados entre 3,6 a 26,5 µm.

Ainda na Fig. 56 (a) é possível averiguar os tipos de distribuições utilizadas, que abrangeram as distribuições granulométricas contínuas, para sistemas como o bifásico contendo C₄AF e o trifásico, e as descontínuas com dois a três picos de frequência relevantes. Os três picos foram recorrentes apenas nas distribuições C₂S_M e C₂S_B.

E foi, justamente, a partir da distribuição granulométrica que pôde ser calculado o IPS. Os resultados dos principais parâmetros para o cálculo do IPS, bem como o próprio IPS, estão apresentados nas Tabelas 19 a 21.

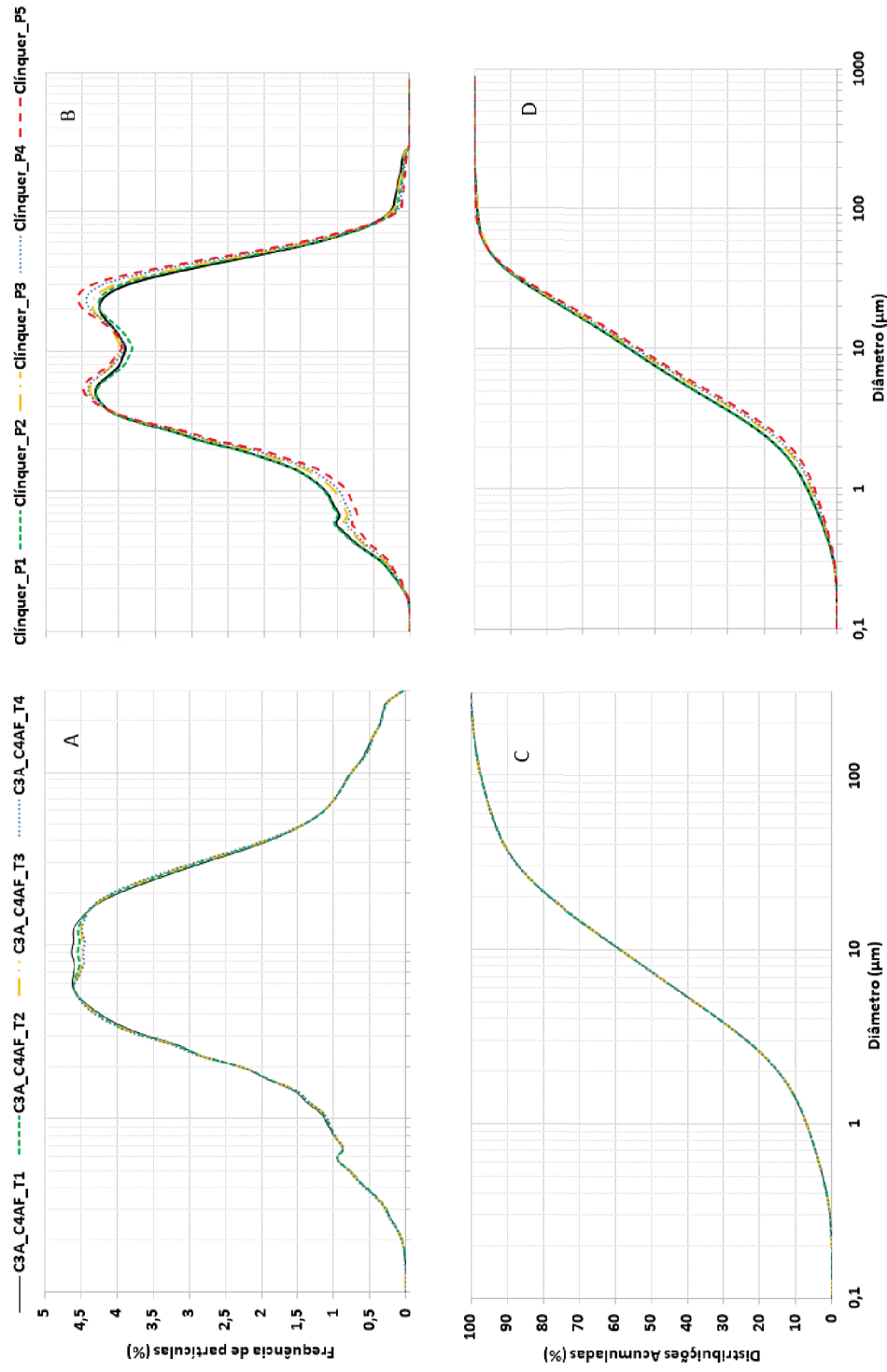
A viscosidade pode ser influenciada pelo valor do IPS: quanto maior o IPS, menor a viscosidade da suspensão (OLIVEIRA et al., 2000). As composições monofásicas resultaram nos maiores valores de IPS. Desta forma, tais pastas tendem a apresentar as menores viscosidades. Contudo, será necessário avaliar não apenas o efeito físico, mas, também, a composição química destas amostras, que podem interferir na viscosidade.

FIGURA 54 – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS PARA OS SISTEMAS MONOFÁSICO E O BIFÁSICO.



Descrição das imagens: A) frequência de partículas em função do diâmetro para as composições alita e C₂S; B) sistemas com o C₃A; C) sistemas com o C₄AF; D) , E) e F) distribuições acumuladas para alita e C₂S, para o C₃A e para o C₄AF, respectivamente. FONTE: O Autor (2019).

FIGURA 55 – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS PARA OS SISTEMAS TRIFÁSICOS E POLIFÁSICOS.



Descrição das imagens: A) frequência de partículas em função do diâmetro para as composições trifásicas; B) composições polifásicas; C) distribuição acumulada para as amostras trifásicas; D) valores acumulados para as composições Clinker_P1 a P5. FONTE: O Autor (2019).

TABELA 19 – RESULTADOS DE ASE_{COMP.}, $\rho_{COMP.}$, ASV, V_S, P_{OF} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS.

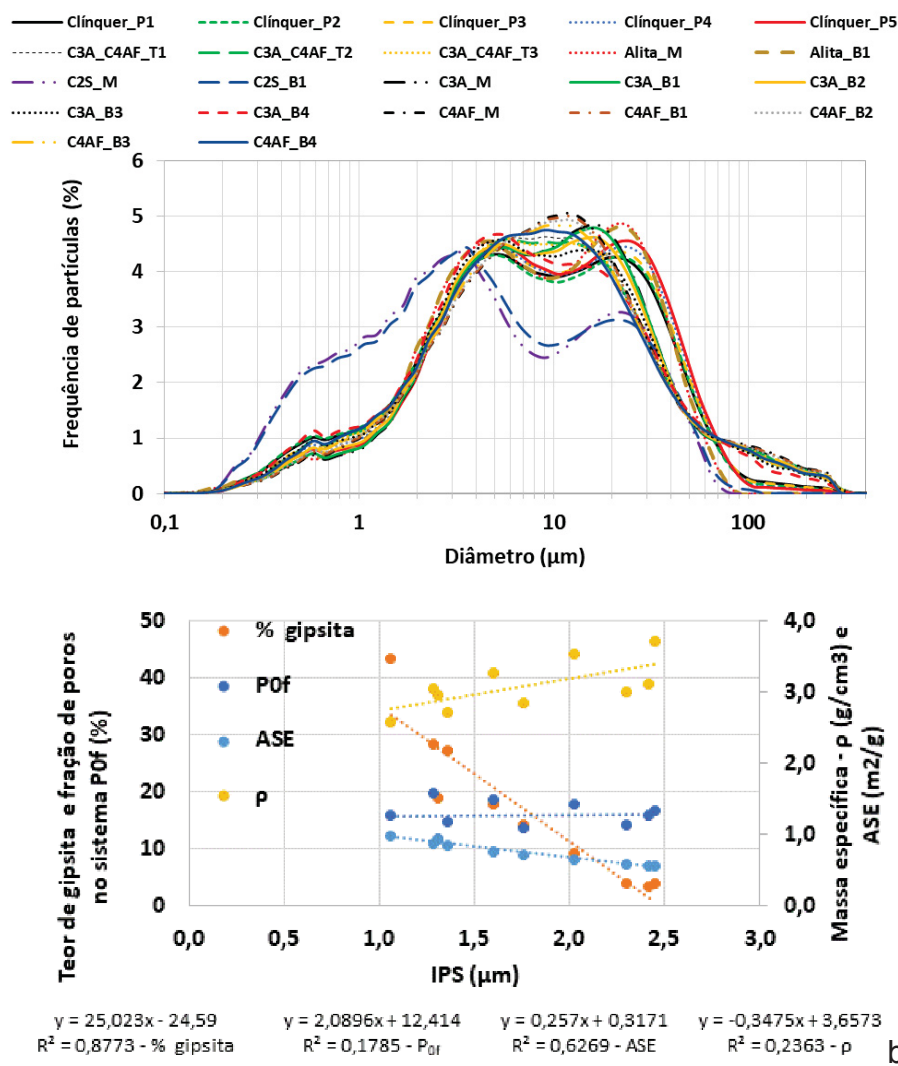
Composições		Valores teóricos calculados para cada composição					
		ASE _{comp.} (m ² /g)	$\rho_{comp.}$ (g/cm ³)	ASV (m ² /cm ³)	V _s (%)	P _{of} (%)	IPS (μ m)
Monofásicas	Alita_M	0,50	3,18	1,59	29,60	15,97	2,75
	C ₂ S_M	0,77	3,31	2,54	28,70	12,33	1,85
	C ₃ A_M	0,52	3,06	1,60	30,41	14,33	2,64
	C ₄ AF_M	0,47	3,89	1,82	25,53	13,84	3,03
Bifásicas	Alita_B	0,56	3,12	1,73	30,46	15,83	2,42
	C ₂ S_B	0,93	2,95	2,75	34,04	11,79	1,31
	C ₃ A_B1	0,59	2,99	1,76	31,44	14,18	2,30
	C ₃ A_B2	0,72	2,86	2,05	33,76	13,73	1,76
	C ₃ A_B3	0,85	2,72	2,31	36,53	14,73	1,36
	C ₃ A_B4	0,97	2,59	2,52	39,67	15,73	1,06
	C ₄ AF_B1	0,55	3,72	2,05	26,97	16,73	2,45
	C ₄ AF_B2	0,64	3,53	2,27	28,51	17,73	2,02
	C ₄ AF_B3	0,76	3,28	2,50	30,98	18,73	1,60
	C ₄ AF_B4	0,88	3,04	2,67	33,83	19,73	1,28

FONTE: O Autor (2019).

O maior IPS para as composições monofásicas deveu-se à menor concentração de V_s, bem como às menores ASV e à ausência da gipsita. Nas composições bifásicas, onde foram acrescentadas a gipsita, as amostras C₃A_B4 e C₄AF_B4 apresentaram os menores valores de IPS em relação à composição monofásica, e os valores do IPS reduziram cerca de 2,5 e 2,36 vezes, respectivamente. Isso significa que a viscosidade aumente e este efeito pode ser atribuído ao teor de gipsita acrescentado, 43,52% e 28,48%. Para as amostras bifásicas C₃A_B1 e C₄AF_B1 que tiveram 4% de adição de gipsita, o decréscimo no IPS foi de, aproximadamente, 1,2 vezes para ambas as amostras em relação às amostras monofásicas.

Com intuito de compreender qual o fator que mais impactou no decréscimo do IPS, em relação às composições monofásicas e bifásicas, foi linearizado cada propriedade intrínseca das composições, tais como: teor de gipsita (%), fração de poros (%), massa específica e ASE em função do IPS. Na Figura 56 (b) estão apresentadas as equações lineares e o R² para cada propriedade em relação ao IPS. O teor de gipsita é a variável que apresentou uma maior influência no resultado final do IPS.

FIGURA 56 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: A) COMPARATIVO ENTRE AS DISTRIBUIÇÕES GARNULOMÉTRICAS; B) INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS COMPOSIÇÕES EM RELAÇÃO AO IPS.

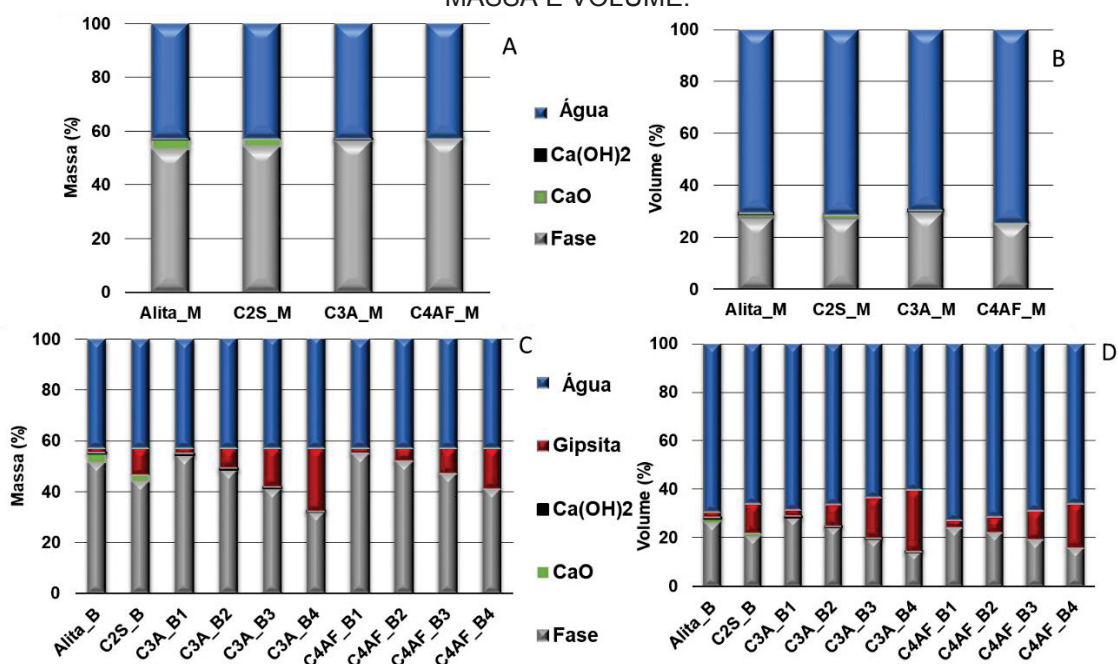


FONTE: O Autor (2019).

Na Figura 57 estão apresentadas as proporções em relação à massa e ao volume, para as composições monofásica e trifásicas (imagens superiores e inferiores, respectivamente).

A massa total de sólidos e a quantidade de água foram as mesmas para os sistemas monofásicos e bifásicos, Fig 57 (A) e (C). Ao analisar a proporção volumétrica, Fig 57 (B) e (D), contudo, o efeito da massa específica dos sólidos, resultou em composições fisicamente distintas entre as formulações monofásicas e trifásicas.

FIGURA 57 – COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES MONOFÁSICAS E BIFÁSICAS, EM MASSA E VOLUME.



Descrição das imagens: A) e B) composições monofásicas; C) e D) composições bifásicas, na esquerda, os percentuais em massa e, à direita, em volume. FONTE: O Autor (2019).

Na Tabela 20, estão apresentados os resultados do IPS para as composições trifásicas e na Tabela 21, para as composições polifásicas. Para as trifásicas, a distância entre as partículas foi maior em relação às polifásicas, e a quantidade de água neste último sistema foi menor em relação ao anterior. Considerando isso, as composições trifásicas deveriam apresentar menor viscosidade, quando avaliados apenas os aspectos físicos.

TABELA 20 – RESULTADOS DE $ASE_{comp.}$, $\rho_{comp.}$, ASV, V_S , P_{0F} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES TRIFÁSICAS.

Composições	Valores teóricos calculados para cada composição					
	ASE comp. (m ² /g)	$\rho_{comp.}$ (g/cm ³)	ASV (m ² /cm ³)	V_S (%)	P_{0F} (%)	IPS (μ m)
C ₃ A_C ₄ AF_T1	0,77	3,11	2,38	24,37	12,96	2,49
C ₃ A_C ₄ AF_T2	0,76	3,02	2,31	24,89	12,95	2,49
C ₃ A_C ₄ AF_T3	0,76	2,95	2,25	25,37	12,97	2,48

FONTE: O Autor (2019).

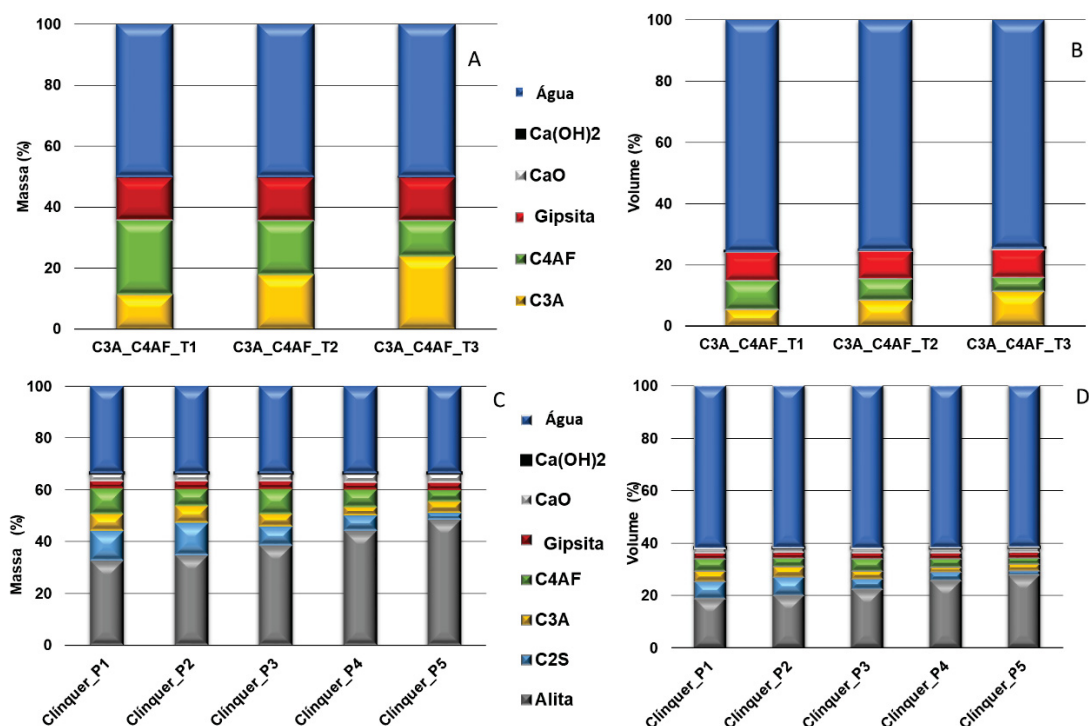
TABELA 21 – RESULTADOS DE $ASE_{COMP.}$, $\rho_{COMP.}$, ASV, V_S , P_{0F} E IPS PARA AS COMPOSIÇÕES POLIFÁSICAS.

Composições	Valores Calculados					
	ASE (m ² /g)	$\rho_{comp.}$ (g/cm ³)	ASV (m ² /cm ³)	Vs (%)	P _{0f} (%)	IPS (μm)
Clínquer_P1	0,59	3,23	1,90	38,21	14,04	1,53
Clínquer_P2	0,59	3,21	1,90	38,41	14,22	1,52
Clínquer_P3	0,57	3,23	1,84	38,25	14,32	1,58
Clínquer_P4	0,56	3,20	1,80	38,45	14,66	1,59
Clínquer_P5	0,55	3,17	1,75	38,66	15,66	1,60

FONTE: O Autor (2019).

Ao analisar as composições em relação à porcentagem de massa e o volume, Figura 58, percebeu-se que a relação a/s foi distinta entre os dois grupos, trifásicos e polifásicos, propiciando uma maior concentração de sólidos, cerca de 38%, para as amostras com menor a/s (polifásicas). Em relação à composição química, os dois sistemas também foram diferentes, pois nos trifásicos não houve a presença de silicatos, enquanto os polifásicos foram formulações com base em cimentos comerciais.

FIGURA 58 – COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES TRIFÁSICAS E POLIFÁSICAS EM MASSA E VOLUME.



Descrição das imagens: A) e B) composições trifásicas; C) e D) composições polifásicas, na esquerda, os percentuais em massa e, à direita, em volume. FONTE: O Autor (2019).

No trabalho de Damineli et al. (2016, p. 14), os valores de IPS foram inferiores a 0,65 μm , porém os autores utilizaram um aditivo dispersante para diminuir o consumo de água, aumentando assim a concentração de sólidos. Os valores de ASE também podem ter sido influenciados na diferença entre os resultados, visto que foi empregada a determinação por BET, enquanto no presente trabalho os valores foram determinados por Blaine.

Os resultados calculados em relação à composição química mostraram as diferenças entre as amostras, mesmos quando comparados dentro de um único sistema, seja monofásico, bifásico, trifásico ou polifásico.

Para as formulações do sistema polifásico foram também calculados coeficientes em relação à composição química, com intuito de auxiliar nas análises de hidratação e comportamento reológico.

As distintas composições químicas empregadas foram capazes de promover alterações de ordem física em relação às formulações, gerando diferentes distribuições granulométricas, massas específicas, área superficial específica, volume de sólidos, distintas demandas de água, fração de poros, assim como, na distância de separação entre partículas.

4.4 CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

4.4.1 Monofásicas, Bifásicas e Trifásicas

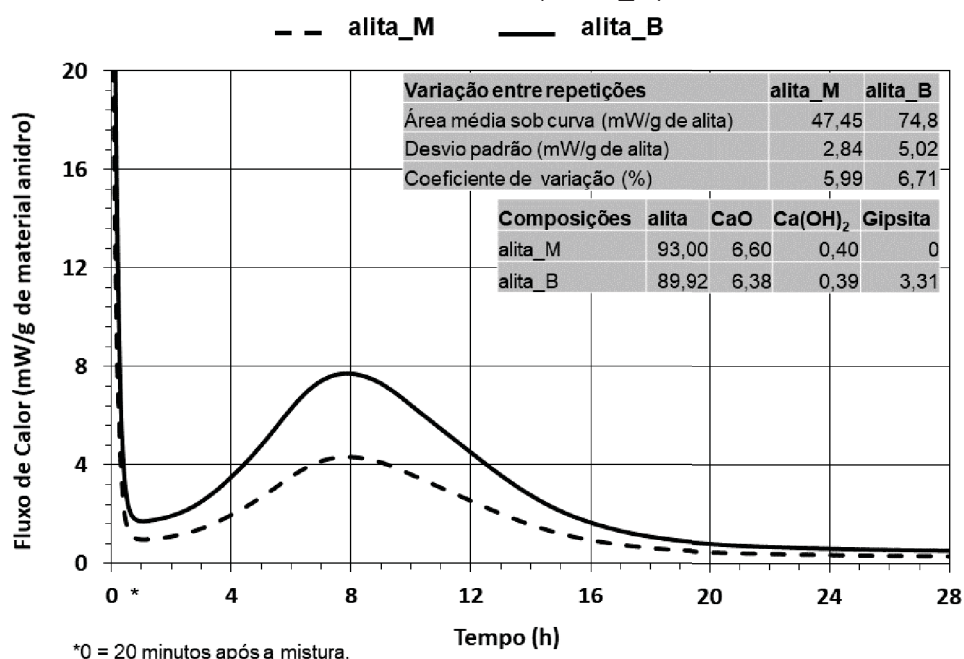
A curva de fluxo de calor para os materiais cimentícios apresenta perfis característicos, com um pico inicial de molhagem, um período de indução, também denominado como período de dormência, na sequência o de aceleração das reações com maior fluxo de calor e, por fim, a desaceleração das reações tendendo a um valor constante. Porém, quando são avaliadas as fases separadamente, esse perfil varia em função de cada fase. As repetições para todas as amostras encontram-se no Apêndice 3.

Para a amostra de alita com e sem gipsita, Figura 59, o perfil da curva de fluxo de calor resultante foi parecido ao de uma amostra de cimento, apresentando as cinco etapas bem definidas, conforme discutido no item 2.3. A adição da gipsita na alita (alita_B) antecipou o término do período de indução,

ocasionando um maior fluxo de calor para o período de aceleração e desaceleração em relação à amostra sem gipsita (alita_M). Após 20 h, as amostras apresentaram fluxo de calor similares.

Quennoz e Scrivener (2013), também analisaram a adição da gipsita em amostras de alita e C₃S. Na alita, a gipsita promoveu antecipação das reações e, assim como neste estudo, dobrou a quantidade de fluxo de calor. O término das reações de desaceleração foi, contudo, antecipada, o que não ocorreu para a alita_B (Fig. 59). As autoras justificam que a presença do Al, devido ao emprego do Al₂O₃ na síntese da alita em contato com a gipsita, promoveu a precipitação da etringita, que, por sua vez, acelerou as reações.

FIGURA 59 – CURVA ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA A ALITA COM (ALITA_B) E SEM GIPSITA (ALITA_M).



Descrições da imagem: Dados apresentados a partir de 20 minutos após a mistura. Temperatura de 23 °C, relção a/s de 0,75. Também são apresentados no gráfico duas tabelas: Tabela superior - análise de variação entre as repetições a partir do cálculo da área abaixo da curva, apresentando a média entre repetições, desvio padrão e coeficiente de variação; Tabela inferior - composição química de cada pasta. FONTE: O Autor (2019).

No trabalho de Hodne e Saasen (2003, p. 1-4) que avalia a hidratação do C₃S (triclínico) e da alita (monoclínico), com e sem a adição da gipsita, foi verificado que o polimorfo monoclínico é mais reativo, com maior liberação de calor em relação ao triclínico. A explicação para essa reação é justamente baseada na estrutura do polimorfo. O triclínico apresenta uma estrutura cristalina estável, enquanto o monoclínico, mais comumente encontrado no cimento,

reage na presença de gipsita. Os autores não encontraram, contudo, evidências para explicar se é a impureza ou a fase em si que reage com a gipsita, ele utilizaram como dopagem o Al_2O_3 e o MgO .

Na síntese da alita, na presente tese, não foi empregado Al_2O_3 mas o MgO , e ainda assim, ocorreu alteração no fluxo de calor quando adicionado a gipsita. Isso prova que o maior fluxo de calor não se deve à incorporação do Al_2O_3 que reage com a gipsita para formar a etringita. Por outro lado, o processo de dissolução do MgO como periclásio é lento e proporcional ao pH. O trabalho de Jordan et al. (1999, p. 147) apresenta a taxa de dissolução em função do pH e do tempo. Nele, quanto maior o pH, menor a dissolução em função do tempo, para valores de pH entre 1 e 2.

O resultado da medida do pH para a amostra alita_B encontra-se no Apêndice 7. É possível verificar que, para o período de 150 s, o pH permaneceu praticamente constante (pH 12,5). O pH aproximado para as amostras alita_M e gipsita foi em torno de pH 12 e pH 7,5, respectivamente. Assim, é possível verificar que a presença da gipsita, de menor pH, na alita não implica em um decréscimo do pH para a pasta alita_B.

Vogel (1981) *apud* Amaral et al. (2007, p. 369) cita que a dissolução do periclásio para a precipitação da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ocorre quando o pH é inferior a 10. Qing et al. (2004, p. 334) verificou que a hidratação do cimento com adição de escória contendo MgO ocorre a partir de 28 dias.

Considerando o pH superior a 12 e o tempo de hidratação do MgO , verifica-se que as condições na pasta alita_B não são propícias para a reação do MgO . Conclui-se assim que o MgO provavelmente não é o responsável pelo aumento no fluxo de calor da alita_B, na presença da gipsita.

Considerou-se aqui a seguinte hipótese: a estrutura cristalina que governa o processo termodinâmico da reação alita e gipsita. O polimorfo monoclinico é menos estável que o triclinico, devido à presença de impurezas. Um estudo relacionando a estrutura cristalina do C_3S , para diferentes polimorfos, a interação com a gipsita, o processo de hidratação e o comportamento reológico é uma sugestão para trabalhos futuros.

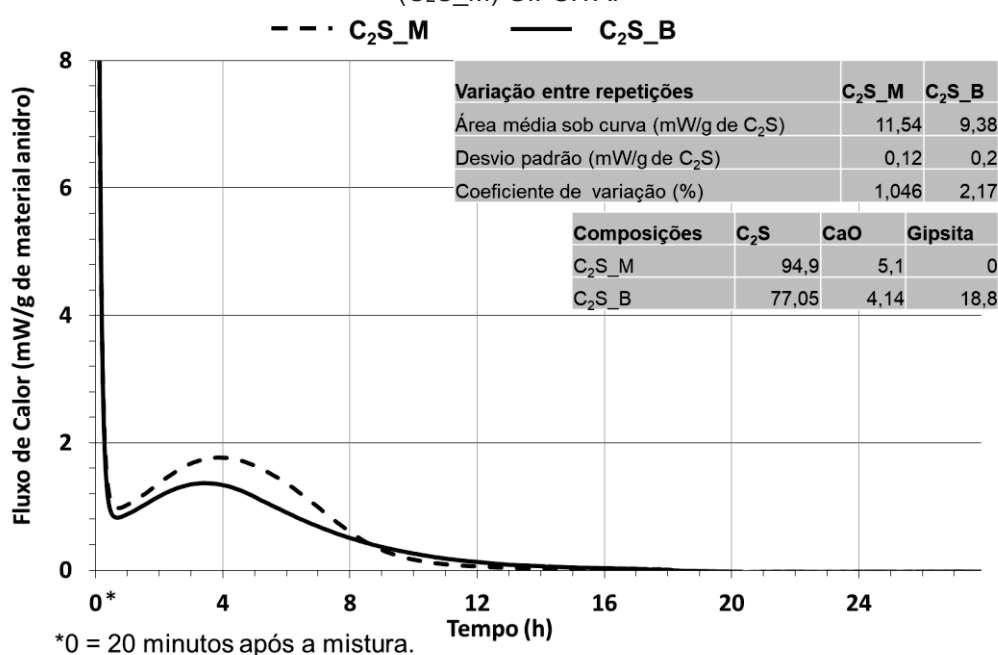
A gipsita também foi empregada no $\text{C}_2\text{S}_\text{B}$ em quantidade superior, 5,6 vezes maior que a utilizada na alita_B. A gipsita não gerou, contudo, um aumento no fluxo de calor entre as amostras $\text{C}_2\text{S}_\text{M}$ e $\text{C}_2\text{S}_\text{B}$, conforme Figura 60. Nesse

caso, o fluxo de calor foi maior para a amostra sem a presença da gipsita, embora, a diferença entre as duas amostras foi muito pequena. É provável que o fluxo de calor foi menor para C₂S_B devido ao teor de 18,8% de gipsita em substituição do C₂S. Para esta análise foi possível verificar a área média sob a curva de fluxo para as duas amostras (Figura 60, tabela superior dentro da figura).

O perfil da curva de fluxo para o C₂S foi similar ao da alita e do clínquer, apresentando as mesmas etapas de reação, mas, em menor intensidade.

Em pasta pura do C₂S com polimorfo β , a energia de ativação é de aproximadamente 32 kJ/mol e está associada à dissolução da fase e não à nucleação do C-S-H (THOMAS et al., 2017, p. 322-328). Considerando essa afirmação, pode-se concluir que: a ausência de precipitação dos hidratos nas primeiras horas da pasta com C₂S_ β é a principal razão pela qual a adição da gipsita não alterou as reações de hidratação.

FIGURA 60 – CURVA ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA A C₂S COM (C₂S_B) E SEM (C₂S_M) GIPSITA.

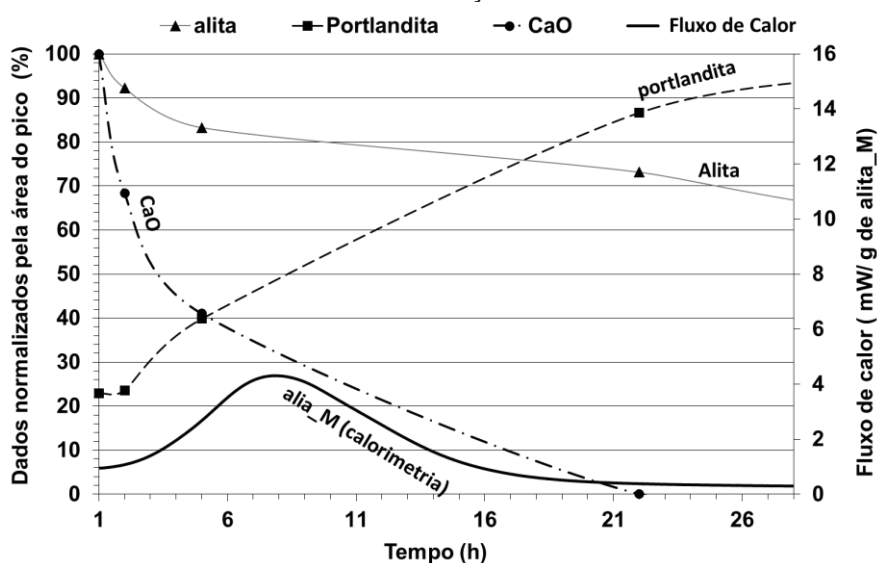


Descrições da imagem: Dados apresentados a partir de 20 minutos após a mistura.

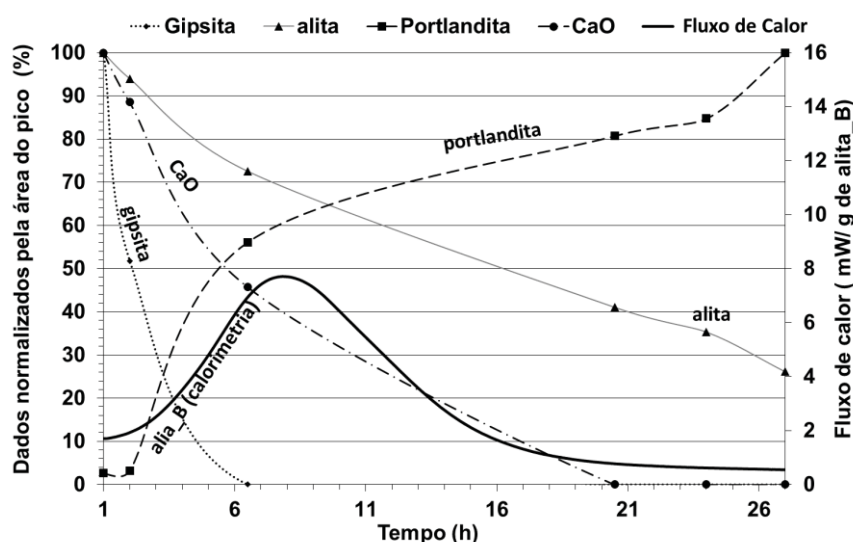
Temperatura de 23 °C. Apresentados no gráfico duas tabelas: Tabela superior - análise de variação entre as repetições a partir do cálculo da área abaixo da curva, apresentando a média entre repetições, desvio padrão e coeficiente de variação; Tabela inferior - composição química de cada pasta. FONTE: O Autor (2019).

A partir dos resultados obtidos na DRX foi possível analisar o efeito da adição da gipsita em relação ao consumo do CaO e alita, e a precipitação da portlandita. Na Figura 61 (a) e (b) estão apresentadas as amostras alita_M e alita_B, para o período de 26 h de hidratação. O tratamento dos dados apresentados nessa figura foi realizado conforme os itens 2.3.4 e 3.5.3.2. Os DRX em função do tempo encontram-se no Apêndice 4.

FIGURA 61 – DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ALITA: A) ALITA_M E B) ALITA_B, AS LINHAS QUE LIGAM OS PONTOS SÃO APENAS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.



a)



b)

Descrições das imagens: os valores de precipitação e dissolução foram normalizados para a área do pico principal de cada fase do resultado de DRX em função do tempo, e no eixo secundário o fluxo de calor para a curva colorimétrica, sendo a) amostra sem gipsita, alita_M e b) amostra com gipsita, alita_B. FONTE: O Autor (2019).

Foi possível acompanhar a dissolução do CaO devido à sua elevada quantidade remanescente do processo de síntese, 6,6%. No sistema monofásico, a dissolução foi mais rápida. Nas primeiras 3 h cerca de 50% do CaO foi consumido para a alita_M contra 25% em relação à alita_B. Tal fato impactou na precipitação da portlandita, 30% para a composição monofásica em relação a 15% na bifásica para o mesmo período. A formação do Ca(OH)_2 foi verificada nas duas amostras, inicialmente muito maior para a alita_M. No decorrer do tempo a diferença diminuiu. Com 7 h, a diferença foi de 13% entre monofásica e bifásica, com 20 h, praticamente o mesmo valor de formação.

A explicação da menor dissolução do CaO na presença da gipsita deve-se, então, à maior concentração de íons Ca^{2+} advindos, principalmente, da dissolução da gipsita. Este aumento na concentração de íons Ca^{2+} é responsável por retardar a dissolução do CaO, e, conseqüentemente, diminuir a velocidade precipitação da portlandita.

Em relação ao consumo da fase alita, foi possível observar que a amostra alita_M apresentou menor dissolução até 26 h (intervalo avaliado). A diferença no consumo da alita foi cerca de 40% entre as duas amostras, no momento final do experimento. Desta forma, é possível afirmar que o efeito da gipsita na dissolução da alita intensificou as reações de hidratação e aumentou a taxa de formação dos produtos hidratados.

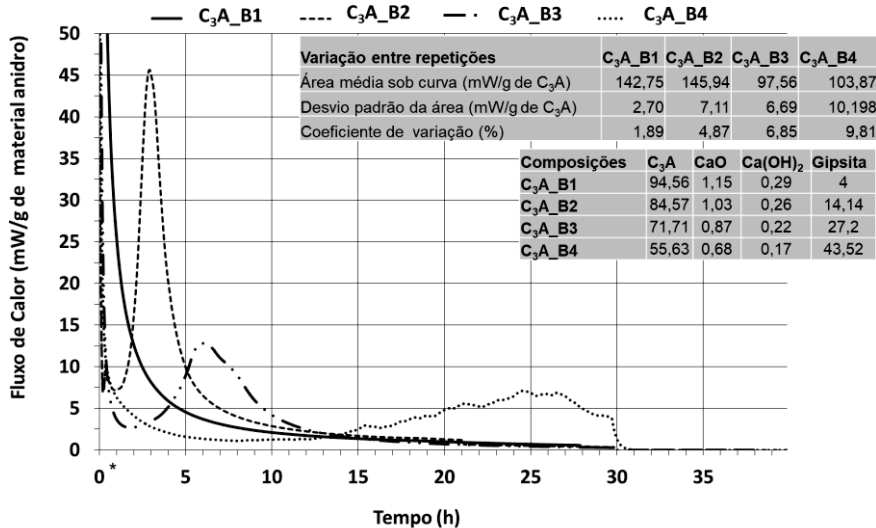
Na Figura 62, estão apresentados os resultados de calorimetria para as amostras bifásicas do C_3A , Figura 62 (a), bem com a dissolução e a precipitação das fases para a amostra $\text{C}_3\text{A_B3}$, Figura 62 (b).

O perfil da curva de fluxo de calor para as amostras de C_3A dependeu do teor de adição da gipsita, à medida que aumenta o sulfato a dissolução do aluminato foi mais lenta. Isso pode ser observado na figura através do alargamento da base do pico e diminuição no fluxo de calor dependendo do teor de gipsita. Esses resultados estão de acordo com o encontrado na literatura (MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

Minard et al. (2007) ressaltaram que os íons sulfatos retardaram a dissolução do C_3A e que, após o consumo total da gipsita, a reação foi acelerada. Na Figura 62 (b) foi possível observar que o aumento do consumo do C_3A

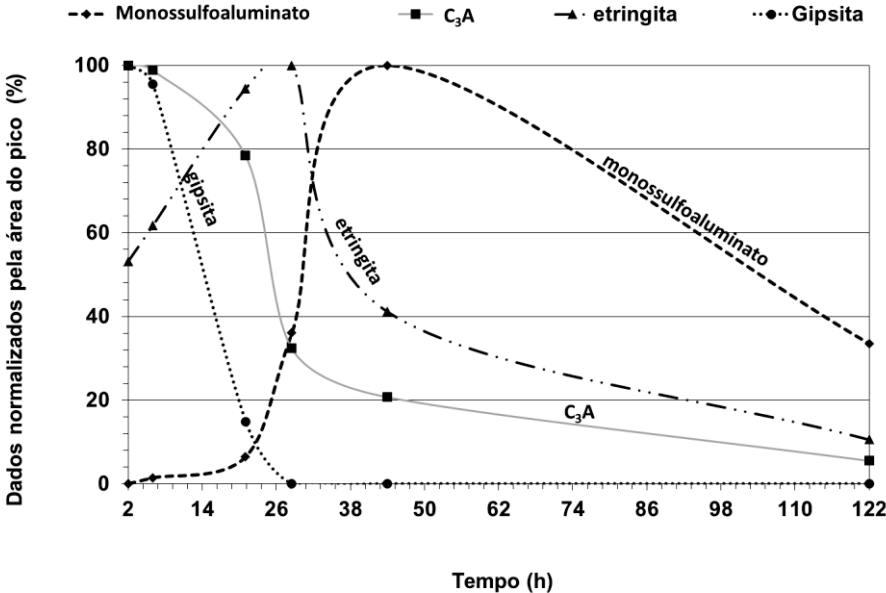
coincidiu com o decréscimo da gipsita. Outra reação que ocorreu com o término do sulfato dissolvido foi o início da precipitação do monossulfatoaluminato (AFm 14) e a máxima formação da etringita. À medida que o AFm 14 aumentou, iniciou-se o decréscimo da etringita, pois essa última sedo sulfatos para que ocorra a precipitação da outra.

FIGURA 62 – CURVAS CALORIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C_3A E DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO POR DRX DA FORMULAÇÃO C_3A_B3 .



*0 = 20 minutos após a mistura.

a)



b)

Descrições da imagem: a) curva calorimétrica para todas as composições bifásicas contendo C_3A e as tabelas de variação entre as repetições e de composição química; b) resultado de precipitação e consumo das fases por DRX para a amostra C_3A_B3 , o monossulfatoaluminato corresponde a fase meta estável AFm 14, as linhas que ligam os pontos são apenas para facilitar a visualização do consumo ou formação de fase. FONTE: O Autor (2019).

Outras fases oriundas da dissolução do sulfato do C₃A e do C₄AF foram verificadas por DRX como: monossulfatoaluminato do tipo AFm 12, AFm 14 e Hidróxido AFm, este não foi analisado devido à influência de outras fases na mesma área do pico.

O início da quantificação da área no DRX da pasta para a amostra C₃A_B3 só pôde ser iniciado a partir de 2 h. Antes deste período não foi possível quantificar a gipsita, tampouco o pico principal do C₃A, posição angular de 33,2° (2θ), que até 2 h apresentou baixa intensidade. Isso ocorreu devido à elevada relação a/s, que proporcionou um halo amorfo e interferiu na leitura da intensidade dos picos (BARBOSA et al, 2018). Este efeito pode interferir nas análises realizadas nos primeiros minutos de contato entre a água e o material anidro, mas, também, pode demorar algumas horas, como foi o caso do C₃A_B3. A maioria das amostras foram analisadas a partir de 1 h, exceto para amostra C₃A_C₄AF_T1 que pode ser quantificada a partir de 20 minutos.

O perfil da curva de fluxo de calor para as amostras de C₃A dependeu do teor de adição da gipsita, à medida que aumenta o sulfato a dissolução do aluminato foi mais lenta. Isso pode ser observado na figura através do alargamento da base do pico e diminuição no fluxo de calor dependendo do teor de gipsita. Esses resultados estão de acordo com o encontrado na literatura (MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

Minard et al. (2007) ressaltaram que os íons sulfatos retardaram a dissolução do C₃A e que, após o consumo total da gipsita, a reação foi acelerada. Na Figura 62 (b) foi possível observar que o aumento do consumo do C₃A coincidiu com o decréscimo da gipsita. Outra reação que ocorreu com o término do sulfato dissolvido foi o início da precipitação do monossulfatoaluminato (AFm 14) e a máxima formação da etringita. À medida que o AFm 14 aumentou, iniciou-se o decréscimo da etringita, pois essa última se dissolve para que ocorra a precipitação da outra.

Outras fases oriundas da dissolução do sulfato do C₃A e do C₄AF foram verificadas por DRX como: monossulfatoaluminato do tipo AFm 12, AFm 14 e Hidróxido AFm, este não foi analisado devido à influência de outras fases na mesma área do pico.

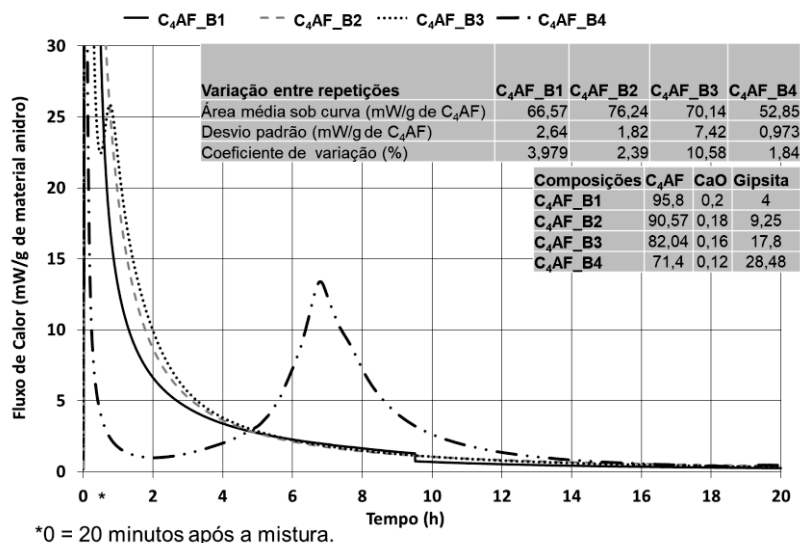
O início da quantificação da área no DRX da pasta para a amostra C₃A_B3 só pôde ser iniciado a partir de 2 h. Antes deste período não foi possível quantificar a gipsita, tampouco o pico principal do C₃A, posição angular de 33,2° (2θ), que até 2 h apresentou baixa intensidade. Isso ocorreu devido à elevada relação a/s, que proporcionou um halo amorfo e interferiu na leitura da intensidade dos picos (BARBOSA et al, 2018). Este efeito pode interferir nas análises realizadas nos primeiros minutos de contato entre a água e o material anidro, mas, também, pode demorar algumas horas, como foi o caso do C₃A_B3. A maioria das amostras foram analisadas a partir de 1 h, exceto para amostra C₃A_C4AF_T1 que pode ser quantificada a partir de 20 minutos.

Ainda sobre a curva de fluxo, foi calculada a taxa do fluxo do calor liberado em relação ao tempo para as amostras C₃A_B3 e C₃A_B2 (Figura 62 - a). Isso foi feito a partir da curva de fluxo de calor acumulado (Δy em J/g) em relação ao período (Δx em h). No caso dessas duas amostras, o cálculo foi efetuado na curva de desaceleração, desde o pico de maior fluxo até a o ponto de alteração na inclinação da reta. Aplicando a divisão das taxas obtém-se a relação das velocidades de reação entre as amostras. A amostra com aproximadamente 28% de gipsita apresentou uma taxa de liberação de calor em função do tempo de 1,4 vezes menor que a amostra com 14,14%. Esse cálculo também foi aplicado às curvas C₄AF_B4 e C₄AF_B3, Figura 63 (a), com teor de gipsita de 28,48 e 17,8%, respectivamente. O mesmo perfil foi verificado, ou seja, a amostra com menos gipsita foi cerca de 1,8 vezes mais rápida. Assim, o maior teor de gipsita diminui as velocidades de reação, para o período da curva analisado.

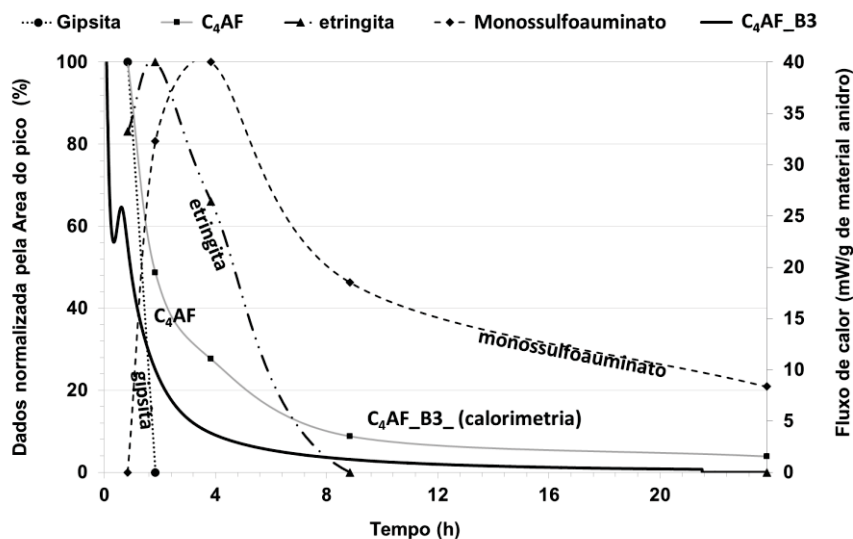
Quando comparados as amostras bifásicas de C₃A e C₄AF, nas quais a adição da gipsita é cerca de 28%, foi verificado que as taxas de velocidade de reação foram maiores para a amostra C₃A_B3, tanto na curva de aceleração como na de desaceleração, sendo 3,7 e 2,5 vezes, respectivamente, superiores ao obtido para amostra C₄AF_B4. Não foi encontrada na literatura sistemas similares que comparasse o fluxo de calor entre as duas fases separadamente. Porém, Plowman e Cabrera (1983, p. 241-247) avaliaram a interação de pastas contendo C₃A e C₄AF, com e sem gipsita, através da DRX. Os autores concluem que a taxa de hidratação do C₃A é 6 vezes mais rápida do que o C₄AF.

Na sequência da tese, foram avaliadas as duas fases juntas, porém, até o momento pode-se afirmar que: sistemas em que as fases estão isoladas e com a adição da gipsita, com base nos resultados obtidos, a taxa de velocidade de hidratação é variável em função do tempo e depende da etapa de hidratação. Além disso, é fortemente influenciada pelo teor de gipsita.

FIGURA 63 –CURVAS ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C₄AF E DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO POR DRX DA FORMULAÇÃO C₄AF_B3.



a)



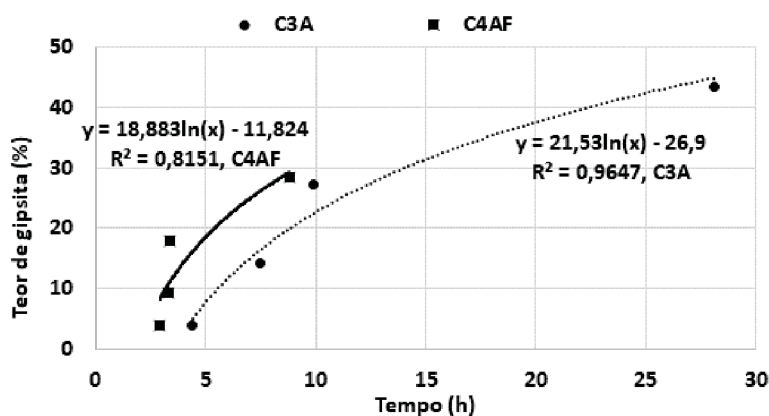
b)

Descrições da imagem: a) curva calorimétrica para todas as composições bifásicas contendo C₄AF e as tabelas de variação entre as repetições e de composição química; b) resultado de precipitação e consumo das fases por DRX para a amostra C₄A_B3, o monossulfoaluminato corresponde a fase meta estável AFm 14, as linhas que ligam os pontos são apenas para facilitar a visualização do consumo ou formação de fase. FONTE: O Autor (2019).

A fim de compreender a influência da gipsita na velocidade de reação de uma forma mais global, foram extraídos dos gráficos, Figura 62 (a) e Figura 63 (a), o tempo necessário para que cada amostra atingisse o fluxo de calor de 5 mW/g após o pico de máximo fluxo de calor. A relação encontrada para o tempo em função do teor de gipsita não foi linear, conforme Figura 64. Observa-se que a velocidade de reação em função do teor de gipsita foi mais rápida para o sistema C₄AF.

Na C₄AF_B4, Figura 63 (b), para o tempo de aproximadamente 2 h de hidratação, foi possível observar a etringita atingindo a maior área de pico, ou seja, a concentração máxima de 100%. Para esse mesmo período, a gipsita foi totalmente dissolvida, 0%, ou seja, sem intensidade de pico para os ângulos principais da gipsita (Tabela 11). Esses efeitos, de máxima etringita e de extinção da gipsita, foram verificados para a C₃A_B3 no período de 27 h, Fig. 62 (b). É necessário ressaltar que existem diferenças nos teores de gipsita empregados nessas duas amostras, sendo 17,8% para a C₄AF_B4 e 27,2%, C₃A_B3. Como visto no ensaio de fluxo de calor, o acréscimo no teor da gipsita promove atraso na cinética de hidratação tanto do C₃A quanto a do C₄AF.

FIGURA 64 – RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE HIDRATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE GIPSITA, AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C₃A E C₄AF.



FONTE: O Autor (2019).

O Fe³⁺ em solução oriunda do C₄AF substitui o Al³⁺ proporcionando também a formação da etringita e do monossulfatoaluminato (TAYLOR, 1999). Na máxima formação de monossulfatoaluminato (AFm 14), Figura 63 (b), aproximadamente 5 h de hidratação, verifica-se que o C₄AF apresenta apenas 30% em relação à área do pico inicial e também decréscimo na quantidade de

ettringita. O mesmo ocorreu para o C_3A na amostra C_3A_B3 , Fig. 62 (b), apresentando uma área de pico de 20% no momento em que o monossulfatoaluminato (AFm 14) atinge máxima formação.

Quando ocorreu a redução do AFm 14, iniciou-se a formação do AFm 12. O experimento para as duas amostras encerrou antes do processo de formação do AFm12, que é a fase estável do monossulfatoaluminato. Foi possível observar a fase AFm 12, contudo no começo de sua formação, como pode ser verificado no Apêndice 4, Figuras A.11 e A.12.

Dessa forma é possível afirmar que os mecanismos são parecidos, mas as velocidades são distintas.

Assim é possível verificar que as cinéticas de hidratação para as amostras do sistema bifásico, C_3A_B e C_4AF_B , são semelhantes nos seguintes pontos:

- o consumo total da gipsita coincide com a máxima formação da ettringita;
- a formação do monossulfatoaluminato aumenta o consumo das fases, assim como influência na dissolução da ettringita. Isso ocorre porque a gipsita remanescente não é suficiente para a formação do AFm. Tal fato gera um consumo do sulfato oriundo da ettringita;
- o tempo de reação depende da quantidade de gipsita contida, contudo, esta relação não é linear.

Para melhor compreender como a relação entre os aluminatos alteram a cinética de hidratação foram analisadas as composições trifásicas. O teor de 28% de gipsita foi mantido e variada a relação entre C_3A/C_4AF . Para a amostra $C_3A_C_4AF_T1$, essa relação foi de 0,46. Para $C_3A_C_4AF_T2$ foi de aproximadamente 1. Por fim, e para a $C_3A_C_4AF_T3$, cerca de 2 vezes.

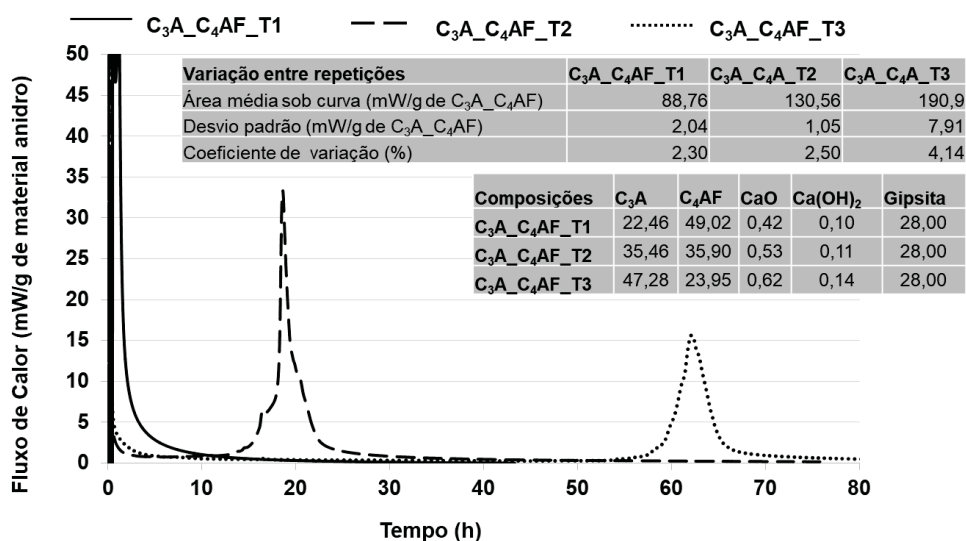
Na Figura 65, observa-se que as velocidades das reações seguiram a tendência da fase predominante: quanto maior a concentração de C_4AF , mais rápido o processo de hidratação ($C_3A_C_4AF_T1$). O contrário foi verificado para a maior concentração de C_3A . Para o sistema $C_3A_C_4AF_T3$ a reação de hidratação foi mais lenta, sendo o início da aceleração das reações após 55 h.

Na composição bifásica C_3A_B3 , a relação do C_3A /gipsita foi de 1,27, sendo praticamente a mesma razão entre C_3A e a gipsita utilizada na

composição C₃A_C₄AF_T2. A partir de 15 h de análise, iniciou a curva de aceleração para a formulação bifásica (B3), enquanto para a trifásica (T2) só ocorreu em torno de 25 h. Ainda assim, os termos das reações de desaceleração foram próximos, em torno de 30 h. A fase C₃A_B3 levou cerca de 15 h para completar o ciclo de aceleração e desaceleração, enquanto a amostra C₃A_C₄AF_T2 teve 5 h de duração para a mesma reação. A presença do C₄AF pode ter sido o responsável pela maior velocidade de reação na amostra C₃A_C₄AF_T2.

Na Figura 66 encontram-se os resultados de precipitação e dissolução para as pastas C₃A_C₄AF_T1 e C₃A_C₄AF_T3. Ao analisar os resultados para a pasta C₃A_C₄AF_T1, com maior teor de C₄AF, foi verificado que a formação do monossulfatoalumínio ocorre antecipadamente em relação à amostra C₃A_C₄AF_T3, a qual possui maior teor de C₃A.

FIGURA 65 – CURVAS ISOTÉRMICA CALORIMÉTRICA PARA AS AMOSTRAS BIFÁSICAS DE C₃A_C₄AF_T1 A C₃A_C₄AF_T3.

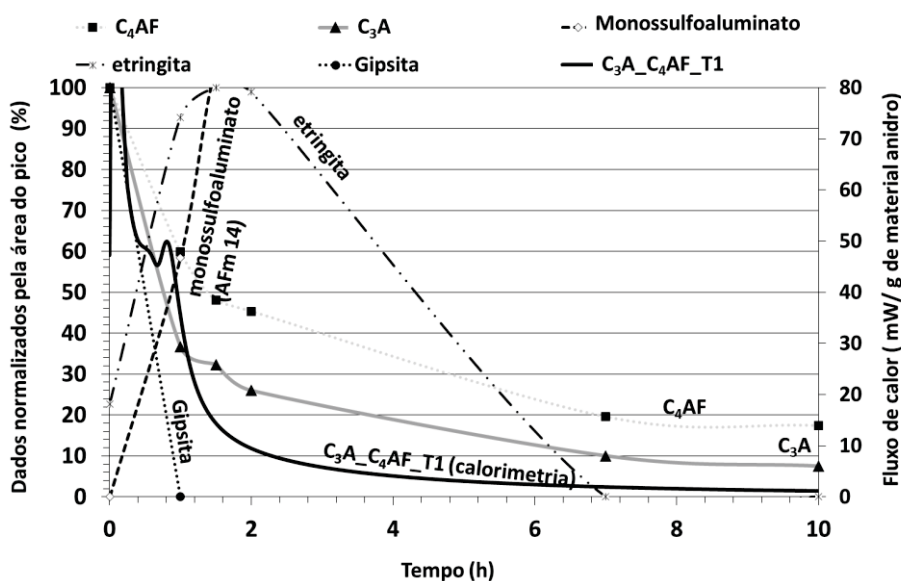


FONTE: O Autor (2019).

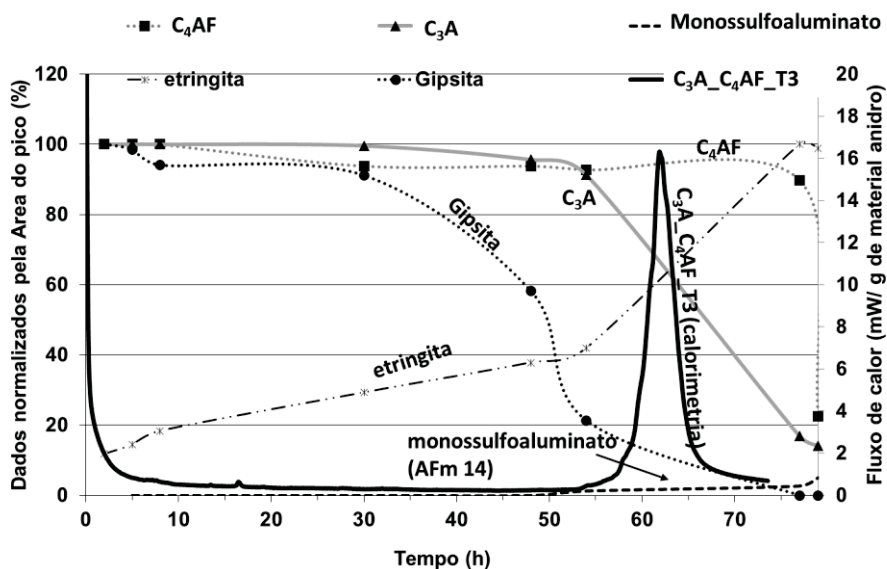
Ao retornar a análise para o sistema bifásico, amostra C₄AF_B3, Fig. 63 (b), observa-se que também ocorreu a formação do monossulfatoalumínio antecipadamente. Nesse sistema, o bifásico, a gipsita apresentou total dissolução em torno de 2 h, e 70% do monossulfatoalumínio (AFm 14) já estava então formado. Para a amostra trifásica, C₃A_C₄AF_T1 (Fig. 6 – a), ao término da gipsita, a formação do monossulfatoalumínio foi de aproximadamente 60%.

A mesma comparação pode ser realizada para o C_3A , em cuja composição bifásica (B3) se obteve cerca de 30% de monossulfatoaluminato no momento do total consumo da gipsita. No sistema trifásico, a amostra $C_3A_C_4AF_T3$ apresentou menos de 5% de monossulfatoaluminato ao término da gipsita.

FIGURA 66 – DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO DAS AMOSTRAS $C_3A_C_4AF_T1$ E $C_3A_C_4AF_T3$.



a)



b)

Descrições das imagens: os valores de precipitação e dissolução foram normalizados para a área do pico principal de cada fase do resultado de DRX em função do tempo, e, no eixo secundário, o fluxo de calor para a curva colorimétrica, sendo a) amostra $C_3A_C_4AF_T1$; b) amostra $C_3A_C_4AF_T3$, as linhas que ligam os pontos são apenas para facilitar a visualização do consumo ou formação de fase. FONTE: O Autor (2019).

O sistema trifásico de maior concentração de C₄AF apresentou consumo desta fase em torno de 40% no momento do término da gipsita, ou seja, a área do pico do C₄AF corresponde a 60% em relação à medida inicial. Por outro lado, na pasta C₃A_C₄AF_T3, apenas 20% de C₄AF foi consumido até a total dissolução da gipsita. O consumo do C₃A, nesta etapa, foi de 60% para a composição C₃A_C₄AF_T1 e 85% para a C₃A_C₄AF_T3. Nos dois casos a dissolução do C₃A foi maior em relação ao C₄AF.

Para a gipsita, a dissolução total foi dependente da relação C₃A/C₄AF, quanto menor esta relação mais rápido é a sua dissolução, fato que acelera o consumo das fases, bem como antecipa a formação dos hidratos. Por outro lado, a maior relação C₃A/C₄AF retarda a dissolução da gipsita e todas as demais reações de hidratação. Como já mencionado anteriormente, na pasta C₃A_C₄AF_T3 as medidas só puderam ser realizadas após 2 h, isto inviabilizou a quantificação das áreas dos picos inicialmente. Uma conclusão possível, com base nos resultados, é que a gipsita contida nessa pasta, após 2 h, foi lentamente consumida. É possível que tenha ocorrido uma elevada dissolução inicial do C₃A, que está presente em grande quantidade nesta formulação. Tal fato pode ter saturado a solução com íons Ca²⁺ dificultando a dissolução da gipsita. Assim, gerando baixa quantidade de sulfatos disponíveis para a formação da etringita, e, conseqüentemente, retardando o processo de hidratação.

De uma forma geral, a formação da etringita dependeu da dissolução da gipsita, ocorrendo o teor máximo de etringita posteriormente ao término da gipsita. Não foi encontrado CH para nenhuma das amostras contendo C₃A e/ou C₄AF. Já a formação do monossulfatoaluminato (AFm 14) foi diferente em cada caso, rápida formação na pasta C₃A_C₄AF_T1 e muito lenta na C₃A_C₄AF_T3. O consumo do C₄AF na composição C₃A_C₄AF_T3 foi o mais lento em relação às demais amostras.

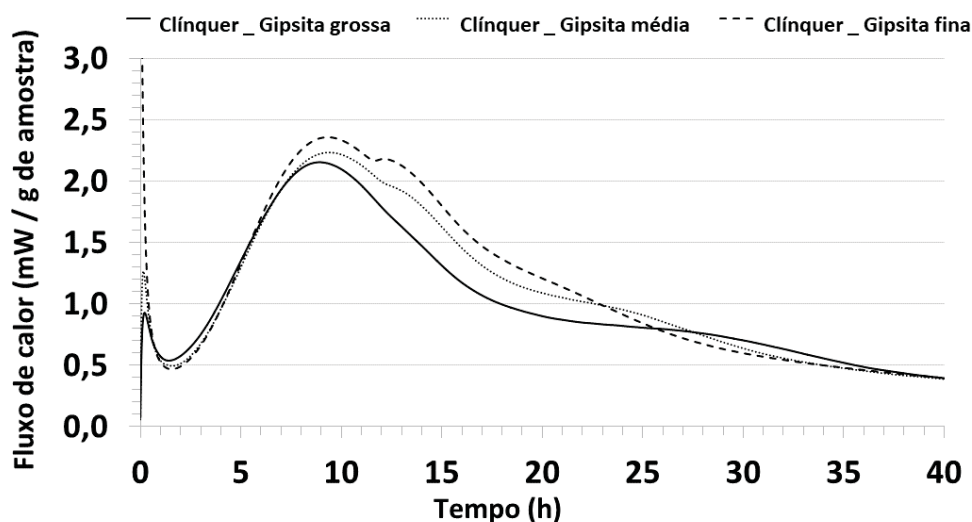
4.4.2 Composições Polifásicas

Após analisar a hidratação das composições separadamente (monofásica) e agrupadas gradativamente (bifásicas e trifásicas), pôde-se então partir para os sistemas polifásicos.

Nos resultados de calorimetria das composições polifásicas foram verificados os estágios de hidratação característicos de materiais cimentícios: o pico inicial de molhagem, os períodos de indução, de aceleração e de desaceleração. Todas as amostras também apresentaram um segundo pico com elevado fluxo de calor. A posição desse pico variou dependendo da composição de cada amostra, mas para todos os casos ocorreu após o início da curva de desaceleração das reações.

De modo geral, o segundo pico refere-se ao término da gipsita, quando ocorre aumento na formação de etringita e o início da formação do monossulfatoaluminato (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Em cimentos advindos do processo industrial, este pico pode aparecer, e geralmente é de pequena intensidade, conforme Figura 67.

FIGURA 67 – CURVAS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA PARA AS AMOSTRAS DE CLÍNQUER COM ADIÇÃO DE TRÊS GRANULOMETRIAS DE GIPSITA DISTINTAS.



Descrição da imagem: amostra de clínquer de um processo industrial com adição de 4% de gipsita em três distintas distribuições granulométricas: a grossa foi obtida a partir da moagem em moinho de disco, a média em moinho de bolas e a fina em pulverizador Herzog. FONTE: O Autor (2019).

Na Figura 68 estão apresentadas as curvas de fluxo para todas as composições polifásicas, bem como a avaliação das repetições das amostras a

partir da área sob a curva de fluxo de calor. Estão ainda apresentadas, nessa figura, as relações entre fases para cada composição, pois foi verificado que tais relações contribuíram para uma melhor interpretação dos dados ao invés de utilizar os teores de adição de cada fase.

A partir dos resultados apresentados na Figura 68 foram efetuadas as seguintes suposições:

No período de indução foi observado que:

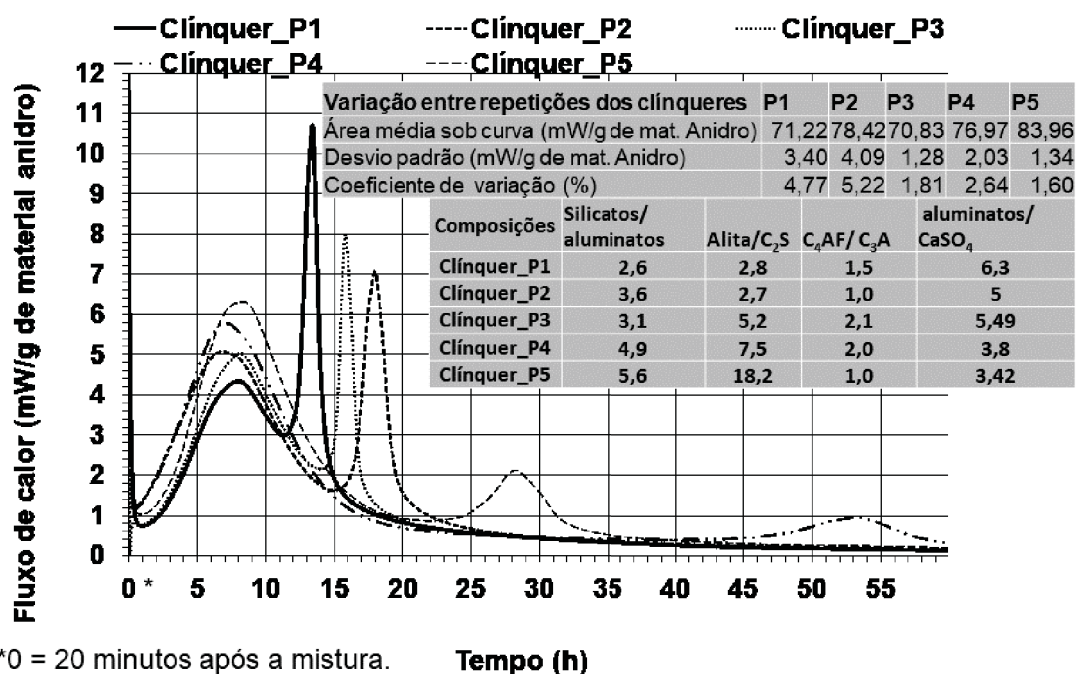
- as amostras de Clínquer_P1 e Clínquer_P3 apresentaram maior período de indução. Para estas duas amostras a relação silicatos/aluminatos foram as menores, 2,6 e 3,1, respectivamente. Já em relação aos aluminatos/gipsita foram os maiores valores verificados 6,3 para P1 e 5,49 para P3 e ambas as amostras apresentam maiores teores de C_4AF , 14,97% e 14,77%;
- já as amostras Clínquer_P2 e Clínquer_P4, com concentração de C_4AF de 10%, aproximadamente, apresentaram menor período de indução. O Clínquer_P2 possui menor quantidade de alita (57,75%) que o Clínquer_P4 (66,4%) e maior quantidade de C_3A 10% e 5,02%, respectivamente;
- por outro lado, a amostra clínquer_P5 apresentou fluxo de calor no período de indução intermediário entre P1/P3 e P2/P4, com maior a relação silicatos/aluminatos (5,6) e menor relação aluminatos/gipsita de 3,42, com o menor teor de C_4AF entre todas as formulações;
- ainda, deve ser considerada a elevada concentração de CaO nos silicatos que pode aumentar a quantidade de $Ca(OH)_2$ e liberar maior calor nesta etapa.

No período de aceleração das reações:

- a razão entre silicatos/aluminatos apresentou maior influência neste estágio. Quanto maior o valor dessa razão, maior foi o fluxo de calor no estágio de aceleração;

- o pico máximo da aceleração ocorreu cerca de 8 h para as amostras Clínquer_P1, Clínquer_P3 e a formulação Clínquer_P5. Para as amostras Clínquer_P2 e Clínquer_P4, ele ocorreu em torno de 6 h. Para estas duas, o final da aceleração foi antecipado devido ao menor período de indução. Na Figura 69 (a) é apresentado o fluxo máximo de calor na etapa de aceleração em função da razão entre Silicatos/Aluminatos, o qual apresentou correlação linear e elevado R^2 .

FIGURA 68 – CURVAS DE CALORIMÉTRIA ISOTÉRMICA PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS.



Descrições da imagem: Dados apresentados a partir de 20 minutos após a mistura. São apresentados no gráfico duas tabelas: Tabela superior - análise de variação entre as repetições, a partir do cálculo da área abaixo da curva, apresentando a média entre repetições, desvio padrão e coeficiente de variação; Tabela inferior - relações entre as fases contidas em casa entre as fases da composição química de cada pasta. FONTE: O Autor (2019).

No período de desaceleração das reações:

- as amostras que apresentaram maior fluxo de calor no término da aceleração seguiu com a mesma tendência de maior fluxo durante a etapa de desaceleração;
- o pico que ocorre na etapa de desaceleração refere-se ao consumo total da gipsita, máxima formação da etringita e início do

precipitado de monossulfato de alumínio. Como já mencionado, em sistemas com fase puras, o fluxo de calor é mais intenso;

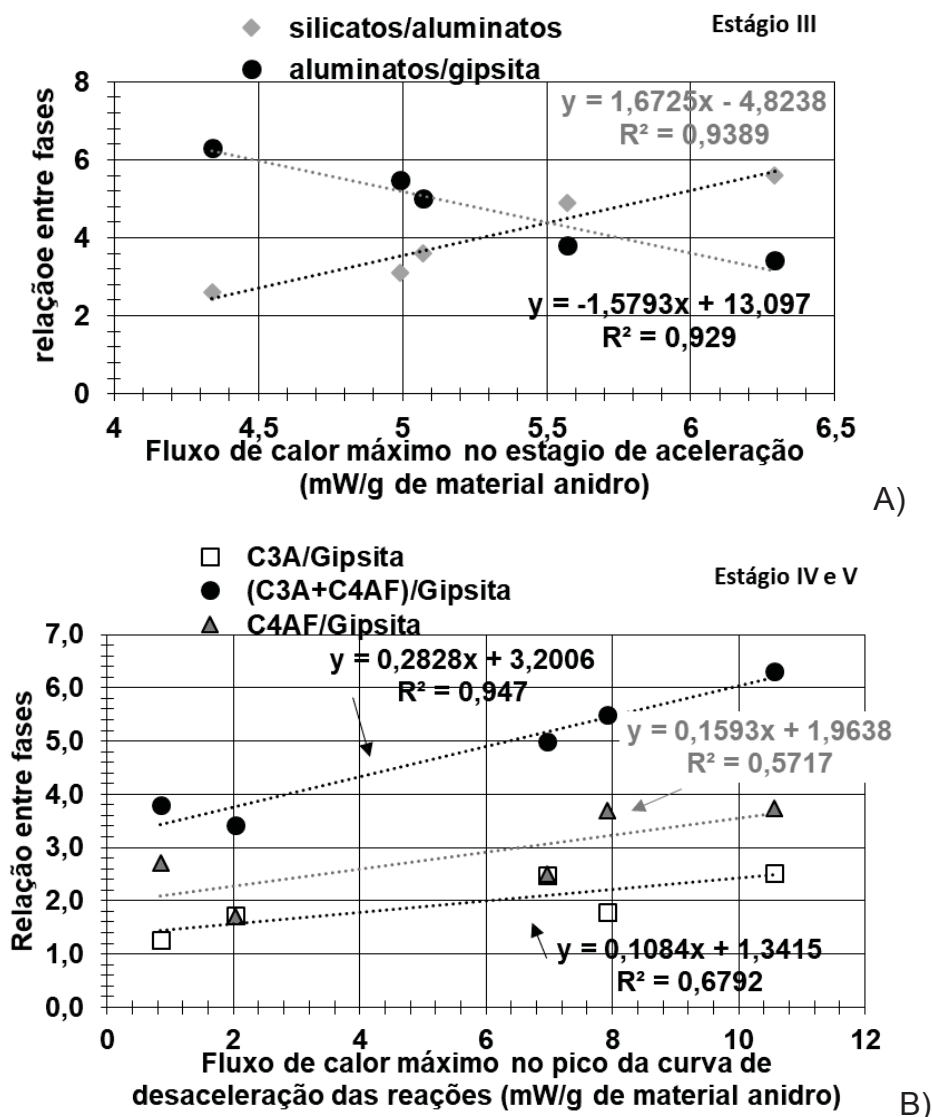
- o tempo para o início do segundo pico na curva de desaceleração foi influenciado pela presença dos aluminatos;
- o C_3A teve possivelmente uma maior influência nesta etapa de hidratação, tendo em vista os sistemas bifásicos e trifásicos estudados anteriormente. Sua confirmação ficará como sugestões para trabalhos futuros, pois não foi possível realizar os experimentos para as amostras polifásicas.

Na Figura 69 (a) está apresentado o fluxo máximo de calor para o pico de aceleração em função da relação $\text{silicatos/aluminatos}$ e $\text{aluminatos/gipsita}$. Quanto maior essa a presença de silicatos, e consequentemente, alita, maior foi o acréscimo no fluxo de calor na etapa de aceleração. Isso pode ser atribuído à presença da alita. Por outro lado, o aumento na razão $\text{aluminatos/gipsita}$ promoveu redução do fluxo de calor no pico principal da reação de aceleração. Assim, pode-se afirmar que as maiores quantidades de alita vão proporcionar maior fluxo de calor no pico de aceleração e quanto menor a relação $\text{aluminatos/gipsita}$, tendendo a 1, menor vai ser a interferência na hidratação da alita.

Na Figura 69 (b), é analisada a influência de algumas relações em função do calor liberado no pico que ocorreu nos estágios IV e V, ou seja, na desaceleração das reações e no baixo fluxo de calor, respectivamente. Como este pico está relacionado à hidratação do C_3A e o teor de gipsita (MINARD et al., 2007; BISHOI, 2008; QUENNOZ; SREVINER, 2012; JOSEPH et al., 2019) e, ainda, como apresentado no item 4.4.1, as composições bifásica e trifásicas contendo aluminatos, optou-se por avaliar a influência das relações $C_3A/\text{gipsita}$, $C_4AF/\text{gipsita}$ e $C_3A+C_4AF/\text{gipsita}$ no fluxo de calor máximo para esse pico.

O coeficiente de correlação para $\text{aluminatos/gipsita}$ em função do tempo foi de 0,94, enquanto as relações entre fases e gipsita não apresentaram boas correlações inferiores a 0,70. Por ser um sistema complexo e com reações simultâneas, acaba dificultando a compreensão da participação das fases individualmente no processo de hidratação.

FIGURA 69 – INFLUÊNCIAS DAS FASES NA CURVA DE FLUXO DE CALOR: A) PERÍODO DE ACELERAÇÃO, ESTÁGIO III; B) PERÍODO DE DESACELERAÇÃO, ESTÁGIOS IV E V.



FONTE: O Autor (2019).

Com a caracterização concluída sobre a cinética de hidratação das fases, iniciou-se a avaliação do comportamento reológico, conforme item seguinte.

4.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS COMPOSIÇÕES

Na análise reológica foi utilizado o experimento de fluxo cisalhante para todos os sistemas sob mesma condição, conforme descrito no plano experimental. Resumidamente, a amostra é submetida a uma taxa de cisalhamento crescente e decrescente, tendo como resposta a resistência ou

tensão de cisalhamento. A temperatura da sala onde foram misturadas as amostras e realizada o ensaio manteve-se entre 23 e 24 °C.

Na primeira parte, foram apresentados os resultados de fluxo sem tratamento matemático. Assim, em um primeiro momento, procurou-se entender como as amostras se comportaram em função do cisalhamento, como decorreu o aumento da área de histerese e como correlaciona-lo com a cinética de hidratação.

No item seguinte deste capítulo são discutidos e apresentados os parâmetros reológico, tais como tensão de escoamento, viscosidade e área de histerese, bem como são realizadas as análises comparativas com a hidratação das composições estudadas.

Para os materiais cimentícios, a análise da histerese da curva pode ser utilizada para se calcular a eficiência de homogeneização, quando as medidas foram realizadas logo após a sua mistura. No decorrer do tempo as amostras de cimento foram submetidas a forças de coesão, de segregação e ao processo de hidratação (BANFIL, 2006, p. 88). O cisalhamento empregado na curva de aceleração pode melhorar a homogeneização nos primeiros minutos após o contato com a água, ou desaglomerar as partículas, dispersá-las e até quebrar alguma estrutura do processo de hidratação no decorrer do tempo.

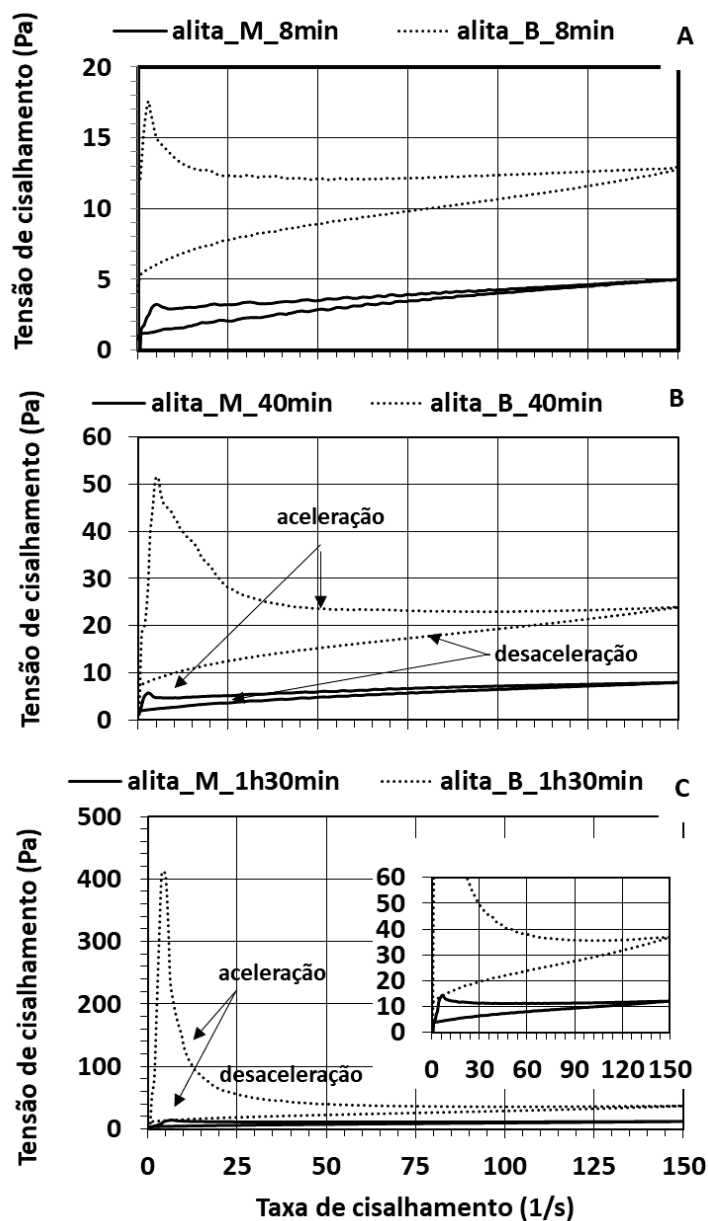
4.5.1 Resultados dos experimentos de fluxo cisalhante

Os resultados da curva de fluxo para a alita, tanto no sistema bifásico como no monofásico, encontram-se na Figura 70 e foram separados em gráficos de acordo com o tempo, contado a partir do início da mistura, 8 min, 40 min e 1 h e 30 min.

A alita_M apresenta menores tensões de cisalhamento para todos os tempos testado. O acréscimo na tensão em função do tempo também é menor em relação à alita_B. Independentemente disso, nas duas amostras ocorre acréscimo da área entre as curvas de aceleração e a de desaceleração em função do tempo.

A alita_B apresentou aumento na área entre curvas de 9,7 vezes em relação à alita_M para o tempo de 1 h e 30 min. Esse valor foi obtido a partir da divisão da maior área (alita_B) pela menor área (alita_M).

FIGURA 70 – INFLUÊNCIAS DA GIPSITA NAS AMOSTRAS ALITA_M E ALITA_B EM RELAÇÃO AO COMPORTAMENTO REOLÓGICO, EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) 8 MINUTOS; B) 40 MIN; C) 1 HORA E 30 MINUTOS.



FONTE: O Autor (2019)

A alita_B apresentou um aumento de área de histerese de 10,3 vezes da medida com 1 h e 30 min em relação à amostra testada com 8 min, enquanto a alita_M teve um acréscimo de 5,1 vezes.

A partir dos experimentos de hidratação é possível afirmar que o aumento na resistência ao fluxo para a alita_B não é devido à formação da Ca(OH)_2 . Isso se dá porque a porcentagem da área normalizada para o pico da DRX foi maior para a Alita_M em relação à alita_B, no período de 3 h, Figura 61.

Considerando que a única diferença entre as amostras foi o teor de 3,31% de gipsita, duas hipóteses podem ser elaboradas:

- Hipótese 1° : Efeito puramente físico. A área superficial específica da gipsita pode estar reduzindo a viscosidade do sistema devido maior área de molhagem, aumentando a área superficial volumétrica (ASV) e consequentemente, reduzindo o IPS;
- Hipótese 2°: Efeito Físico-químico. A existência de outra fase que também apresenta dissolução e a liberação de íons estimula o processo de dissolução da alita e intensifica a cinética de hidratação, conforme Figuras 59 e 61.

Com base nos resultados anteriores, Tabela 19, pode-se observar que as alterações na área superficial, no volume, na fração de poros e no IPS podem não ser significativas. Por outro lado, nas Figuras 59 e 61 é possível verificar que o teor de gipsita acelerou as reações de hidratação e aumentou o consumo de alita.

Para validar a hipótese 1° ou 2° é necessário realizar o experimento reológico para a amostra C₂S_B, de modo a verificar se a amostra que não alterou o fluxo de calor na presença da gipsita, mesmo com teor de 5,6% maior do que a empregada na alita apresentará comportamento reológico similar a alita_M ou alita_B.

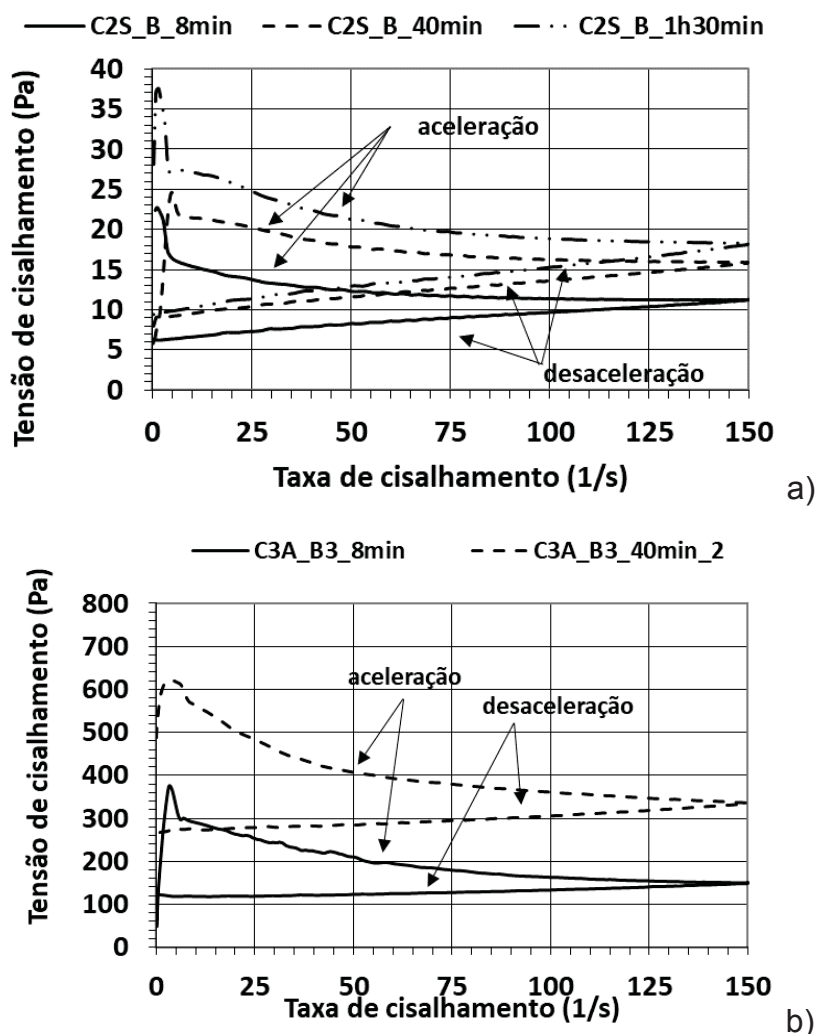
Na Figura 71, foram apresentados os resultados reológicos para as amostras de C₂S_B e C₃A_B3. Para esta última, não foi possível realizar todos os tempos de medida, pois com 1h30 min a amostra já estava enrijecida.

O C₂S_B, Figura 71 (a), apresentou aumento nas tensões de cisalhamento em função do tempo, assim como na área de histerese. Neste caso, a maior resistência da amostra C₂S_B pode ser relacionada com segregação, ou com a precipitação da portlandita devido ao CaO remanescente, ou ainda, a perda de consistência devido à evaporação. Essa ultima consideração foi descartada em virtude de ter sido utilizado sobre a amostra um pano úmido, visando manter a umidade.

A curva de fluxo do C₂S_B no período de 8 min pode ser comparada à amostra alita_B, Figura 70 (a), no mesmo período. Observou-se que os valores

de tensão de cisalhamento foram aproximados, tanto na curva de aceleração como na de desaceleração.

FIGURA 71 – ALTERAÇÃO DO COMPOSTAMENTO REOLÓGICO EM FUNÇÃO DO TEMPO:
A) C₂S_B E B) C₃A_B3.



FONTE: O Autor (2019).

À medida que o tempo evoluiu, no entanto, as curvas de aceleração da pasta alita_B apresentaram maiores tensões de cisalhamento, atingindo uma ordem de 10 vezes superior. Por outro lado, a curva de desaceleração continuou na mesma ordem de grandeza. A partir desta análise pode-se desconsiderar, então, o efeito puramente físico da hipótese 1, pois a ASE da amostra C₂S_B foi 1,66 vezes maior que a da alita_B, resultado da Tabela 19. Tal fato proporcionou, consequentemente, um maior ASV e um menor IPS para a mesma relação de a/s. Quanto menor o IPS, maior a viscosidade e a resistência ao fluxo (OLIVEIRA et al., 2000, p. 152-154). Assim, o aumento na tensão de cisalhamento para a

amostra alita_B indicou, com base nessa discussão, ser preferencialmente devido às reações físico-químicas, interação de superfície, dissolução e composição química.

Na Figura 71 (b), C₃A_B3, a amostra apresentou rápido enrijecimento, fato que pode estar relacionado com a formação da etringita. Ao verificar a Figura 62 (b) pode-se observar que, no período de 2 h, a área do pico da etringita já apresentava elevada intensidade, superior à 50% em relação ao pico máximo desta fase. Se forem comparadas todas as amostras de fluxo realizadas até o momento, percebe-se que a C₃A_B3 foi a de maior resistência ao fluxo inicial.

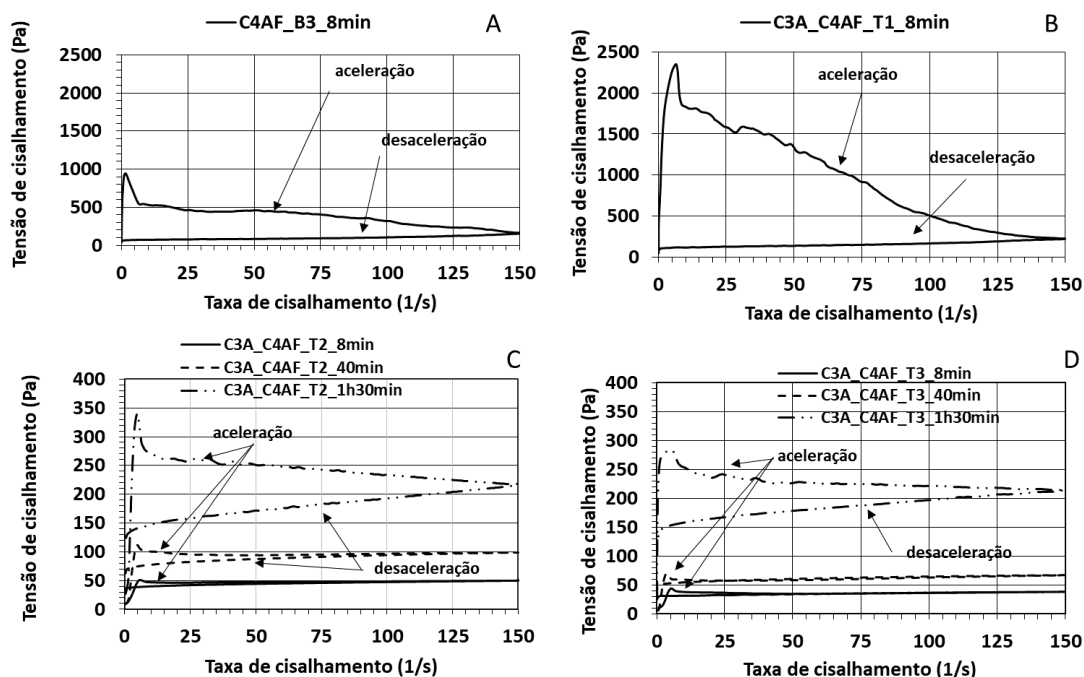
Na caracterização física calculada esta amostra apresentou uma distribuição granulométrica com maior quantidade de finos dentre as amostras dos sistemas com C₃A e C₄AF, bem como uma das maiores ASE, e menores massas específicas, além de baixa fração de poros (Tabela 19). Todas essas características vão resultar em uma amostra com maior dificuldade de fluxo.

Pela análise, apenas, dos aspectos físicos, o C₂S_B deveria então apresentar um comportamento, no mínimo similar, ou de maior resistência ao fluxo, que o C₃A_B3. Desta forma, pode-se dizer que a componente química foi predominante em relação a componente física no sistema C₃A_B3.

O mesmo conceito pode ser empregado nas formulações C₄AF_B3 e C₃A_C₄AF_T1, Figuras 72 (a) e (b). Essas duas formulações só puderam ser testadas com 8 min, pois, na avaliação de 40 minutos, as amostras excederam a tensão limite do equipamento.

Na composição C₃A_C₄AF_T1, a área de histerese foi maior em relação à de C₄AF_B3, mas o perfil da curva de desaceleração, assim como os valores de tensão de cisalhamento foram similares. Em outras palavras, o aumento da taxa de cisalhamento na aceleração foi suficiente para desaglomerar o sistema e diminuir a tensão de cisalhamento na curva de desaceleração. As massas específicas e a AES (Tabelas 19 e 20) são análogos. A principal diferença entre as duas composições é a relação a/s. Para possibilitar a trabalhabilidade da C₃A_C₄AF_T1, teve-se que adotar a relação a/s de 1, enquanto na C₄AF_B3 foi empregada 0,75 (a/s). O IPS da C₃A_C₄AF_T1 é 1,55 vezes maior que o de C₄AF_B3. Isso indica que a viscosidade foi maior para amostra C₄AF_B3. Contudo, o efeito foi ao contrário, mostrando a efetividade das reações de hidratação nos sistemas.

FIGURA 72 – COMPORTAMENTO REOLÓGICO PARA OS SISTEMAS COM FERROALUMINATO: A) C₄AF_B3; B) C₃A_C₄AF_T1; C) C₃A_C₄AF_T2; D) C₃A_C₄AF_T3.



FONTE: O Autor (2019).

Pela análise da hidratação nas duas composições percebeu-se que a reação de hidratação foi mais rápida na C₄AF_B3, na qual a gipsita foi totalmente dissolvida em cerca de 2 h. A etringita atingiu o teor máximo antes de 3 h de hidratação e, com 4 h, o monossulfatoaluminato também chegou ao teor máximo.

A diferença na hidratação da pasta C₃A_C₄AF_T1 foi que a formação do monossulfatoaluminato aconteceu juntamente com a etringita. Desta forma, foi possível afirmar que a maior resistência ao fluxo na pasta C₃A_C₄AF_T1 foi atribuída às reações de hidratação.

As amostras C₃A_C₄AF_T2 e C₃A_C₄AF_T3, Figura 72 (c) e (d), apresentaram tensões de cisalhamento semelhantes, com valores inferiores para o sistema com maior concentração de C₃A. A área de histerese aumentou com o aumento do tempo, efeito que é mais pronunciado para a amostra C₃A_C₄AF_T2.

As composições polifásicas, são apresentadas na Figura 73. Nesse sistema, as áreas de histerese apresentaram maior variação entre as repetições, quando comparadas com as áreas dos outros sistemas. Para melhor

visualização dos gráficos optou-se por apresentar a curva média. No Apêndice 5 encontra-se todas as curvas de repetição.

Cardoso et al. (2015, pg.70) apresentou a influência da taxa de decida da placa superior (antes do início do experimento) no resultado entre as repetições. A taxa automática foi a que apresentou uma maior variação na curva de aceleração. Talvez esse fator possa ter influenciado nos resultados das pastas polifásicas, Figura 73. Ainda assim, os resultados foram representativos, pois pelo menos duas das três curvas, para cada amostra, apresentaram tensões de cisalhamento aproximadas na curva de aceleração, conforme pode ser observado no Apêndice 5. Na etapa de desaceleração, os valores de tensão, em sua maioria, apresentaram boa reprodução para as três repetições.

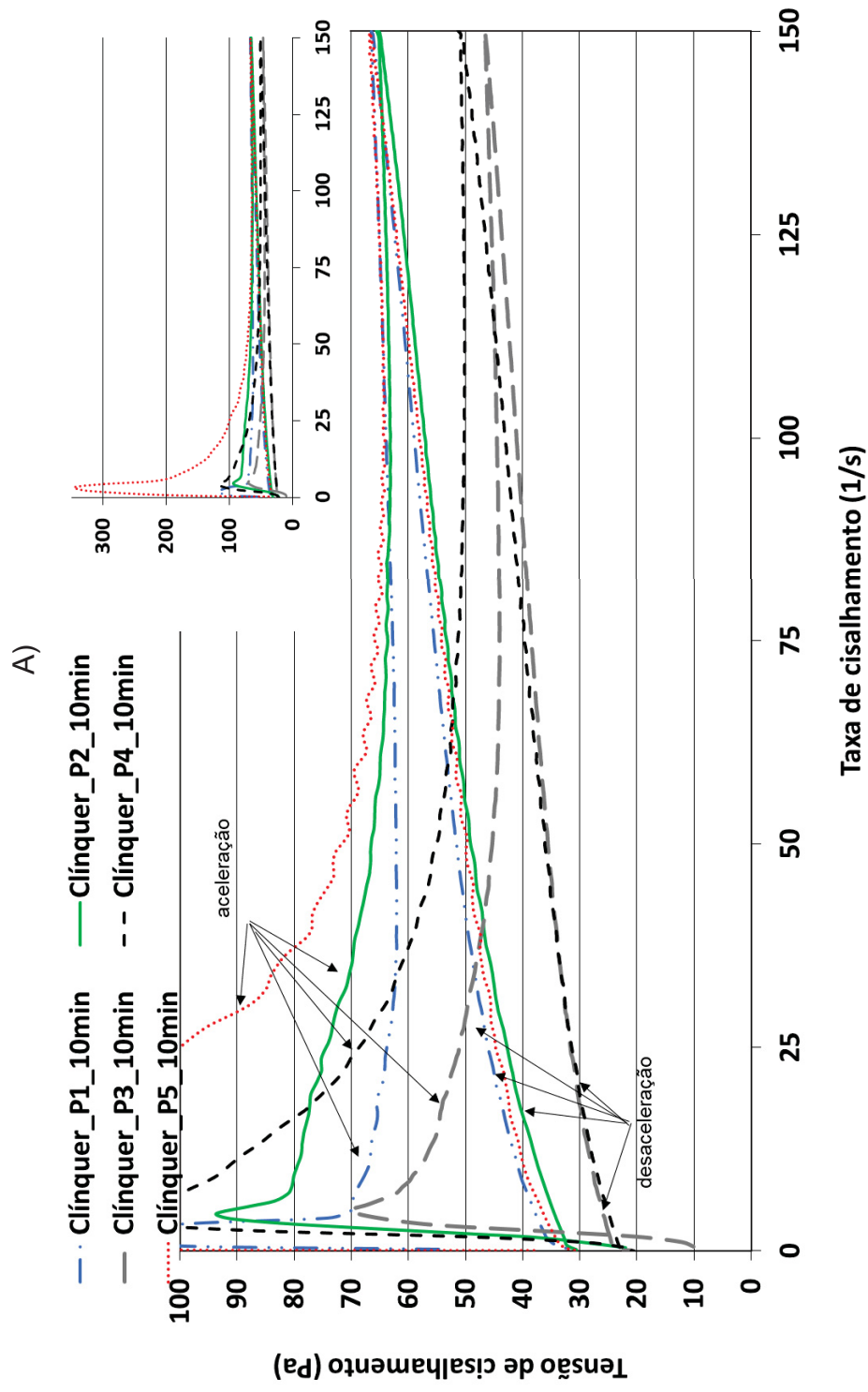
As amostras foram divididas por tempo de execução do ensaio: 10 min, 1 h 30 min (ou 90 min) e 2 h 30 min (ou 150 min), Figura 73 de (a), (b) e (c), respectivamente.

Nas curvas de aceleração da Figura 73 (a), as amostras apresentaram valores de tensões bem variados sob a taxa crescente de cisalhamento. A partir de 75 s^{-1} foi possível observar uma tendência de uniformidade para as amostras de Clínquer_P1, P2 e P5 (grupo 1) com tensões similares no fim da curva de aceleração, aproximadamente cerca de 78 Pa. As amostras polifásicas Clínquer_P3 e P4 (grupo 2) resultaram em tensões menores, entre 45 e 50 Pa.

No término da aceleração do fluxo cisalhante, iniciou-se a taxa decrescente de cisalhamento. Não ocorreu variação na tensão de cisalhamento para as amostras do grupo 1 (P1, P2 e P5), apresentando tensões similares durante toda a curva de desaceleração. O mesmo ocorreu para as amostras do grupo dois (P3 e P4).

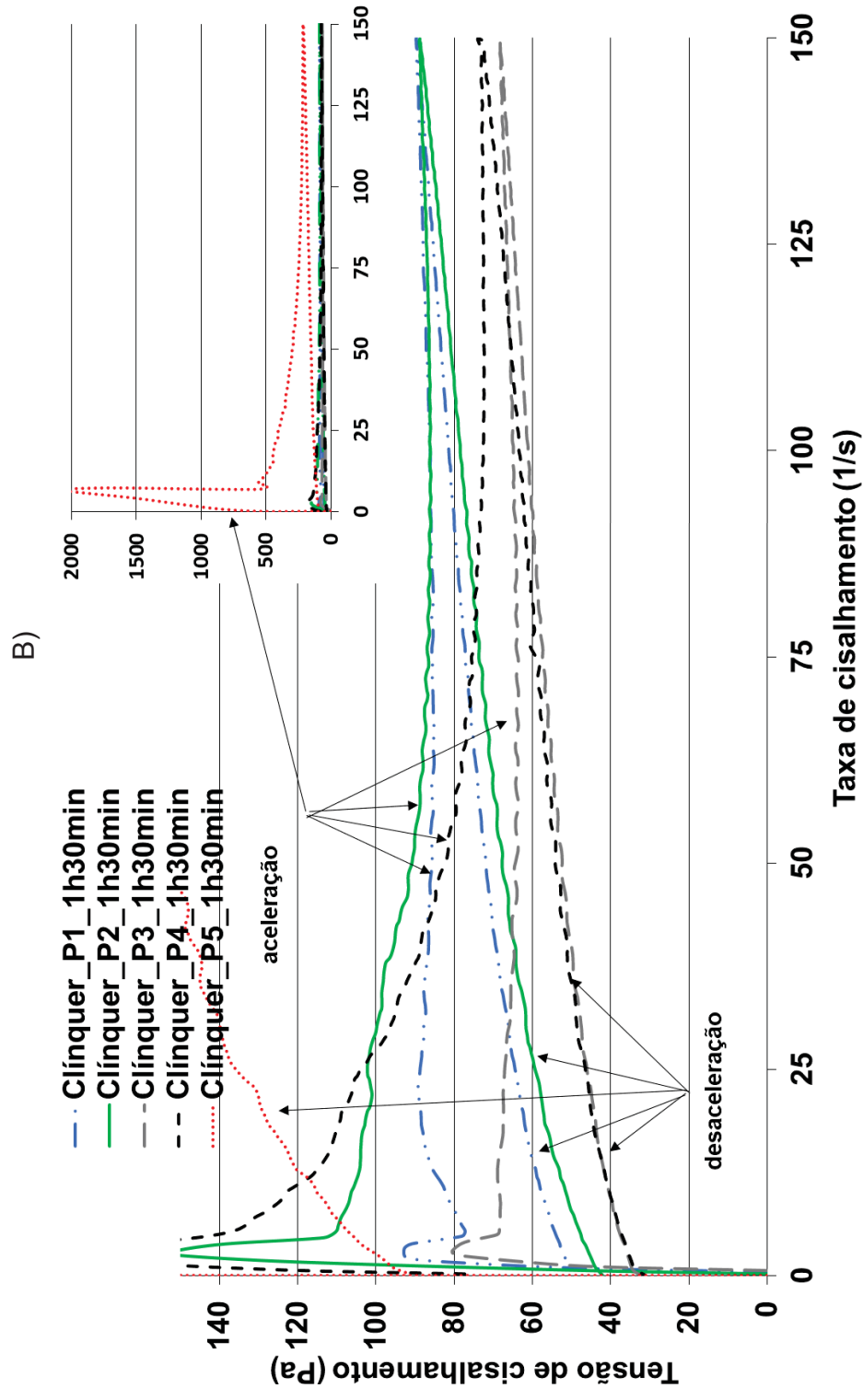
Para a medida realizada com 10 minutos, as amostras foram recém misturadas, assim tendem a apresentar uma menor área de histerese, com uma mistura eficiente. Se a taxa de cisalhamento aplicada é suficiente para quebrar as forças de coesão, a viscosidade diminui (STRUBLE; JI, 2001, p. 342-343). O processo de mistura foi igual para todas as amostras, assim o histórico de cisalhamento foi constante (BANFILL, 2003, p. 5). Como o resultado indicou uma variação no perfil da curva de fluxo, entre as amostras, apenas na etapa de aceleração, pode-se dizer que: as amostras são influenciadas por suas características físicas e químicas.

FIGURA 73 – CURVAS DE FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS: A) 10 MIN; B) 90 MIN; E C) 150 MIN.



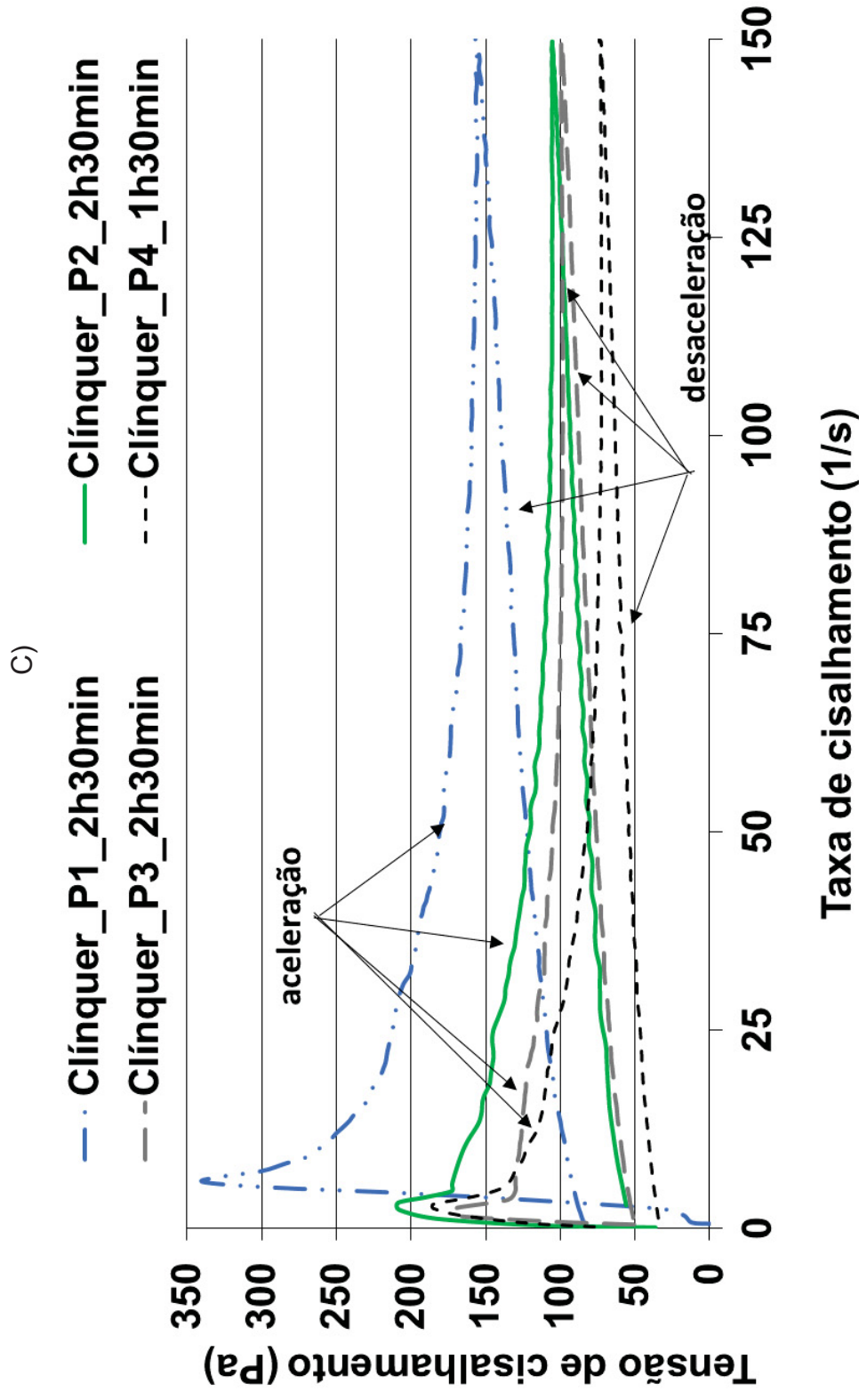
(Continua)

FIGURA 73 – CURVAS DE FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS: A) 10 MIN; B) 90 MIN; E C) 150 MIN.
(Continuação)



(Continua)

FIGURA 73 – CURVAS DE FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS: A) 10 MIN; B) 90 MIN; E C) 150 MIN.
(Continuação)



FONTE: O Autor (2019).

A caracterização física para as amostras polifásicas apresentou pouca variação, Tabela 21. As ASV, para o sistema polifásico, enquadram-se em uma faixa estreita, 1,75 a 1,9 m²/cm³. Foi verificado o maior valor da ASV para o Clínquer_P1 e o P2, 1,9 m²/cm³, o que se deve à quantidade de C₂S, de maior área superficial.

A distribuição granulométrica dos Clínqueres_P1 e P2 também foi mais fina, com a maior concentração de partículas na faixa de 0,4 a 2 µm, quando comparada com as demais amostras polifásicas. Em relação à composição química, as duas amostras tiveram as menores concentrações de alita, 48,83 e 51,99%, Clínquer_P1 e P2, respectivamente. Por outro lado, o Clínquer_P5 apresentou a maior concentração de alita, cerca de 72%. Já, as suas características físicas foram justamente o inverso das outras duas, menor ASE e ASV, resultando em maior IPS.

Ainda na Figura 73 (a), a resistência ao fluxo na etapa de aceleração para a amostra Clínquer_P4 também foi elevada, contudo, a taxa de cisalhamento aplicada promoveu um decréscimo na tensão. Assim, a tensão de cisalhamento dessa amostra apresentou efeito equivalente ao verificado na curva de desaceleração do Clínquer_P3. Essas duas amostras apresentaram valores de caracterização física médios entre as composições polifásicas. Verificou-se que as composições Clínquer_P3 e Clínquer_P4 tiveram, praticamente, o mesmo IPS, sendo de 1,58 µm para a primeira e de 1,59 µm para essa última. A maior diferença entre o Clínquer_P3 e P4 foi a concentração de alita, sendo de 57,57 e 66,40%, respectivamente. Pela análise individual da amostra Clínquer_P3, em função do tempo, percebeu-se que ela apresentou a menor resistência ao fluxo durante a duração do experimento.

Na Figura 73 (b), verificou-se, ainda, a presença dos dois grupos, mas com o aumento na tensão de cisalhamento para todas as amostras, tanto na curva de aceleração como na desaceleração. Quando relacionada à curva de aceleração, esse aumento pode indicar um efeito de floculação, ou de segregação, ou ainda, ser proveniente da formação de hidratos (STRUBLE; JI, 2001, p. 343 – 344). Tais evidências foram resultantes e indicativas da ocorrência de alguma alteração na amostra, impedindo que a mesma retornasse para a estrutura inicial.

O aumento da tensão na curva de desaceleração para o tempo de 90 minutos pode ser atribuído à perda por evaporação e ao próprio processo de hidratação. Não foram, contudo, realizadas medidas de perda de água por evaporação, ficando aqui registrado como sugestões para futuros trabalhos. De todo modo, as amostras mantiveram o perfil de resistência ao fluxo, ou seja, na curva de aceleração, as tensões de cisalhamento foram variadas, mas, na curva de desaceleração ocorreu a presença dos dois grupos definidos.

A amostra Clínquer_P5, contudo, apresentou elevado enrijecimento para esse intervalo de tempo, 10 a 90 min. Tal fato aumentou as tensões de cisalhamento na aceleração. Por outro lado, este fluxo cisalhante aplicado tornou possível a quebra da estrutura, que neste caso pode ser atribuída a elevada concentração de alita e ao sistema de formação dos hidratos ainda no período de indução.

A Figura 73 (c) não apresenta o resultado a amostra Clínquer_P5, pois essa excedeu o limite de tensão do equipamento, que também ocorreu para outras amostras, mas após o período de 3 h e 30 min. As amostras Clínquer_P2 e P4, as quais foram possíveis gerar resultado para esse tempo de medida, encontram-se no Apêndice 5.

Com o tempo de espera de 150 min, as tendências de resistência ao fluxo observada nas análises anteriores não se mantiveram. Novamente, foi verificada a influência do tempo, contudo, na curva de aceleração: o Clínquer_P1 apresentou uma maior resistência ao fluxo em relação ao Clínquer_P2, bem como o Clínquer_P3, uma maior tensão cisalhante que o Clínquer_P4.

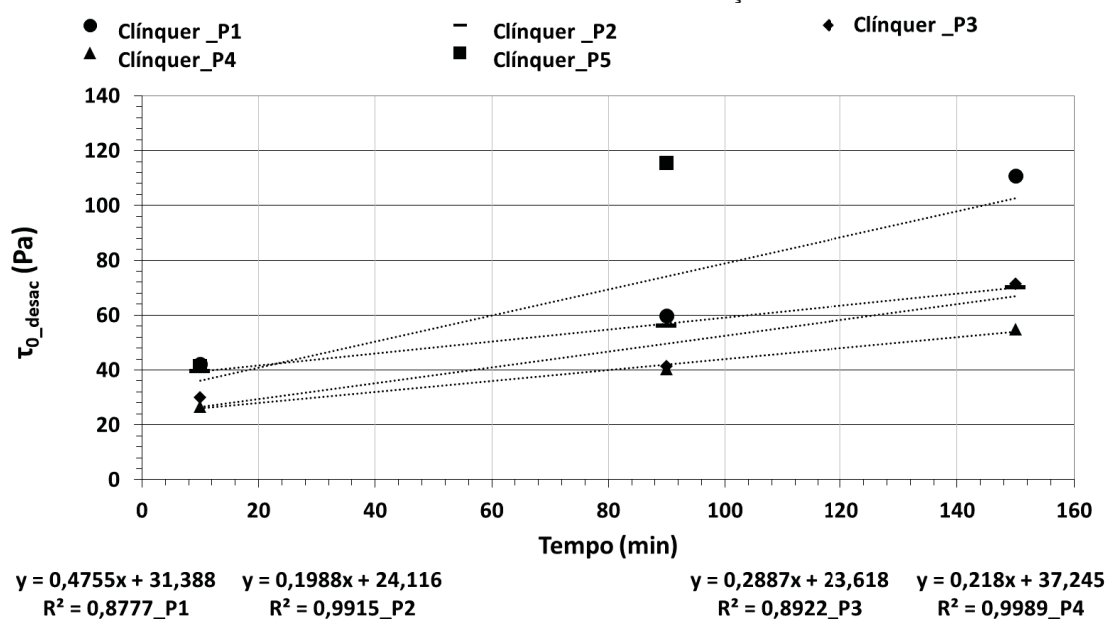
Para melhor compreender a influência das composições em relação a ao tempo, área de histerese, tensão de escoamento e a viscosidade foi aplicado o modelo de Bingham e os resultados estão apresentado no item seguinte.

4.5.2 Análise dos parâmetros reológicos: viscosidade plástica e tensão de escoamento

A primeira medida apresentada é a tensão de escoamento obtida pelo modelo matemático de Bingham conforme descrito no item 3.5.2.3, Figura 33.

Na Figura 74 encontram-se os resultados de tensão de escoamento denominado τ_{0_desac} , este parâmetro foi obtido na curva de desaceleração. Ainda na mesma figura encontram-se as equações lineares obtidas a partir dos três tempos de medida, 10 min, 90 min e 150 min. A linearização não foi realizada para o Clínquer_P5, pois, para ele, não foi possível obter medidas no tempo de 150 min. Os valores do coeficiente de correlação foram superiores a 0,87.

FIGURA 74 – TENSÕES DE CISALHAMENTO OBTIDAS PELO MODELO DE BINGHAM PARA AS AMOSTRAS POLIFÁSICAS EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: O Autor (2019).

Foi possível verificar que as tensões de escoamento refletiram a discussão dos resultados no item anterior, ou seja, para o tempo de 10 minutos houve a presença de dois grupos, sendo que no primeiro, Clínquer_P1 e Clínquer_P2, as τ_{0_desac} foram: 42,29 Pa (desvio padrão de 1,29 Pa); 39,69 Pa, (desvio padrão de 2,09 Pa), respectivamente. O segundo grupo apresentou valores de 29,98 Pa para o Clínquer_P3, com desvio padrão de 0,18 Pa, e de 26,74 Pa para o Clínquer P4, com desvio padrão de 2,29 Pa.

Para o tempo de 90 min percebeu-se que os grupos se mantiveram, contudo, houve um aumento na tensão escoamento entre essa medida e a anterior ($\Delta t_1 = 80$ min). Também, observou-se a influência do processo de hidratação, pois o aumento na tensão de escoamento obtida modelo de Bingham, representou uma desestruturação irreversível da amostra de cimento, ou seja, um contínuo acréscimo na viscosidade em função do tempo (STRUBLE;

JI, 2001, p. 342-343). Caso as amostras estivessem apenas aglomeradas a tensão de escoamento tenderia à valores similares do período inicial do experimento.

O aumento na tensão de escoamento também é verificado para o segundo intervalo de medida ($\Delta t_2 = 150 - 90 = 60$ min). Para o Clínquer_P5, o aumento na tensão de cisalhamento foi de 2,8 vezes em relação ao intervalo Δt_1 .

O aumento proporcional entre a última media e a primeira ($\Delta t_3 = 150 - 10 = 140$ min) foi de 2,6 vezes para o Clínquer_P1, 1,7 vezes para o Clínquer_P2, 2,38 e 2,04 vezes para o Clínquer_P3 e Clínquer_P4, respectivamente. Assim, percebe-se que a amostra de Clínquer _P5 apresentou, para o intervalo Δt_1 , tensão de escoamento superior ao obtido para as outras amostras em um maior intervalo, Δt_3 .

Os valores obtidos em relação aos parâmetros reológicos foram apresentados na Tabela 21, foram calculados para os valores médios das curvas de fluxo de cada amostra.

TABELA 22 – RESULTADOS MÉDIOS DOS PARAMENTROS REOLÓGICOS DAS COMPOSIÇÕES POLIFÁSICAS.

Amostras	Tempo (min)	Tensão de escoamento τ_{0_ace} (Pa)	Modelo de Bingham			Cálculo das áreas		
			Tensão de escoamento τ_{0_desac} (Pa)	Viscosidade Plástica (Pa.s)	R^2	R_{fph} (kPa/s)	R_{fc} (kPa/s)	R_{fe} (kPa/s)
Clinker P1	10	101,73	42,29	0,17	0,98	100,23	85,64	14,60
	90	107,65	59,84	0,23	0,97	134,45	116,00	18,42
	150	385,20	110,91	0,45	0,97	306,00	132,70	86,92
Clinker P2	10	95,93	39,68	0,19	0,95	101,50	81,21	20,29
	90	148,70	56,27	0,29	0,96	148,60	116,60	32,02
	150	203,80	70,28	0,33	0,98	192,90	142,80	50,09
Clinker P3	10	75,41	29,98	0,14	0,98	75,19	60,56	14,62
	90	102,43	41,49	0,21	0,98	111,27	85,39	25,88
	150	250,90	71,56	0,35	0,98	210,25	146,30	63,97
Clinker P4	10	117,30	26,74	0,16	0,99	86,73	58,25	28,49
	90	185,80	40,52	0,23	0,98	128,00	85,92	42,08
	150	245,10	54,78	0,34	0,99	190,60	120,40	70,20
Clinker P5	10	300,70	41,38	0,21	0,99	69,40	84,59	41,94
	90	1919,00	115,45	0,60	0,99	2898,5	246,55	291,70
	150	-	-	-	-	-	-	-

FONTE: O Autor (2019).

As principais diferenças entre a composição da amostra Clínquer _P5 e as demais, são: o elevado teor de alita e o maior teor de CaO. Outro fator importante, é que o Clínquer _P5 continha a menor quantidade de C₃A e de C₄AF. Devido à este comportamento discrepante, essa amostra foi retirada das análises apresentadas na sequência. Fica aqui registrada a possibilidade de um estudo futuro para avaliar apenas a influência da alita, fixando os aluminatos e alterando a proporção somente com a fase C₂S. A opção por essa fase é devida à menor reatividade nas primeiras idades, pois apresenta baixa solubilidade (SCRIVENER; NONAT, 2011, p. 653).

Os gráficos seguintes apresentam valores de cada curva medida e não a média dos resultados. Desta forma, aumentou o número de amostras e melhorou o coeficiente de correlação, tornando mais representativo os resultados.

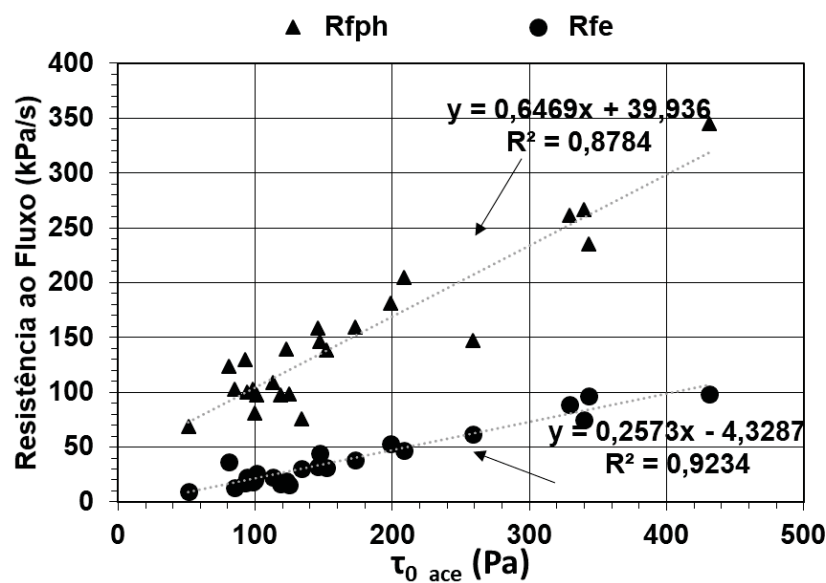
A τ_{0_ace} não é um valor usualmente apresentado, principalmente porque pode variar. Isso acontece devido à medida ser realizada na curva de aceleração, parcela que apresenta maior variabilidade no ensaio. A força de aglomeração, as reações de hidratação ou diferentes históricos de cisalhamento podem estar atuando de forma heterogênea. Acredita-se que é necessário analisar a resposta do material frente ao cisalhamento na curva de aceleração, considerando que é uma resposta inerente ao material e pode agregar informação sobre o comportamento reológico. Assim, está sendo proposto analisar tanto a τ_{0_ace} como a área abaixo da curva de aceleração, sendo denominada como resistência ao fluxo para a homogeneização, R_{fph} .

A tensão de escoamento medida na curva de aceleração, τ_{0_ace} , apresentou-se diretamente proporcional a resistência ao fluxo para a homogeneização da amostra, R_{fph} , assim como a R_{fe} , referente a área de histerese. Quanto maior a área sob a curva de aceleração maior o valor dessa τ_{0_ace} , conforme apresentado na Figura 75. A R_{fe} depende também da curva de desaceleração.

São três fatores que podem colaborar para a correlação entre R_{fe} e a τ_{0_ace} : 1) evitar tempo longos de cisalhamento para que não ocorra reações químicas e físicas como floculação e aglomeração (BANFILL, 2006, p. 84); 2)

aplicar taxa de cisalhamento que possibilite a quebra da estrutura; 3) evitar tempos muito longos. Porém, estes fatores devem ser avaliados para cada caso, sempre considerando os materiais a serem empregados. Assim sendo, é possível obter uma boa correlação com a τ_{0_ace} conforme apresentado na Figura 75.

FIGURA 75 – TENSÕES DE CISALHAMENTO NA CURVA DE ACELERAÇÃO OBTIDAS A PARTIR DA CURVA DE FLUXO ACIDENTE EM RELAÇÃO À RESISTÊNCIA AO FLUXO PARA A HOMOGENEIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA EFETIVA (ÁREA DE HISTERESE).



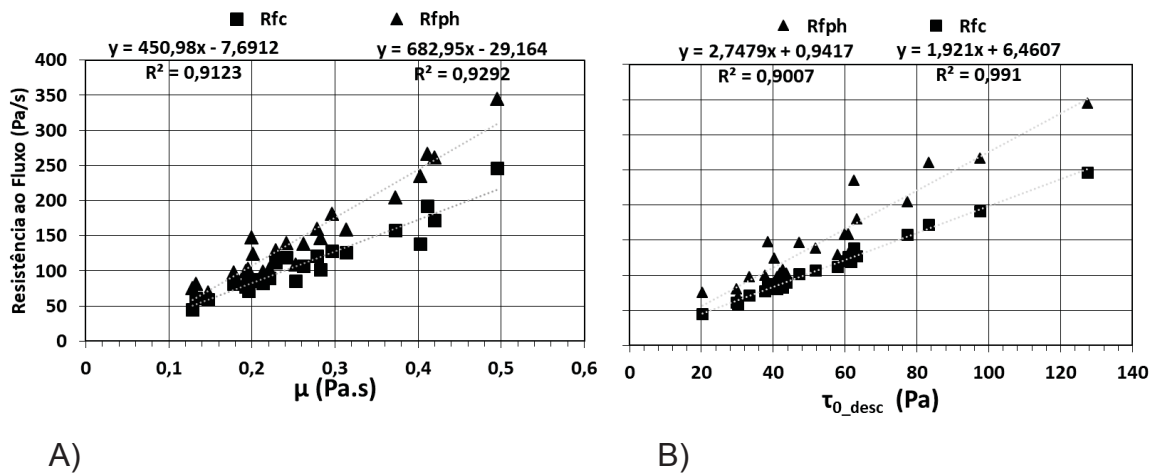
FONTE: O Autor (2019).

Ainda em relação à resistência ao fluxo, é possível observar que tanto a R_{fph} quanto R_{fc} apresentaram boa correlação com os parâmetros reológicos, viscosidade plástica e tensão de escoamento, sendo que o coeficiente de correlação é superior à 0,9.

A análise da área abaixo da curva de desaceleração, R_{fc} , ainda é pouco explorada, mas foi encontrada na literatura (VIKAN et al., 2007; COLOMBO et al., 2017), assim como a resistência de fluxo efetiva, R_{fe} , que representa a área de histerese (BETIOLI et al. 2012; PALACIOS et al., 2019).

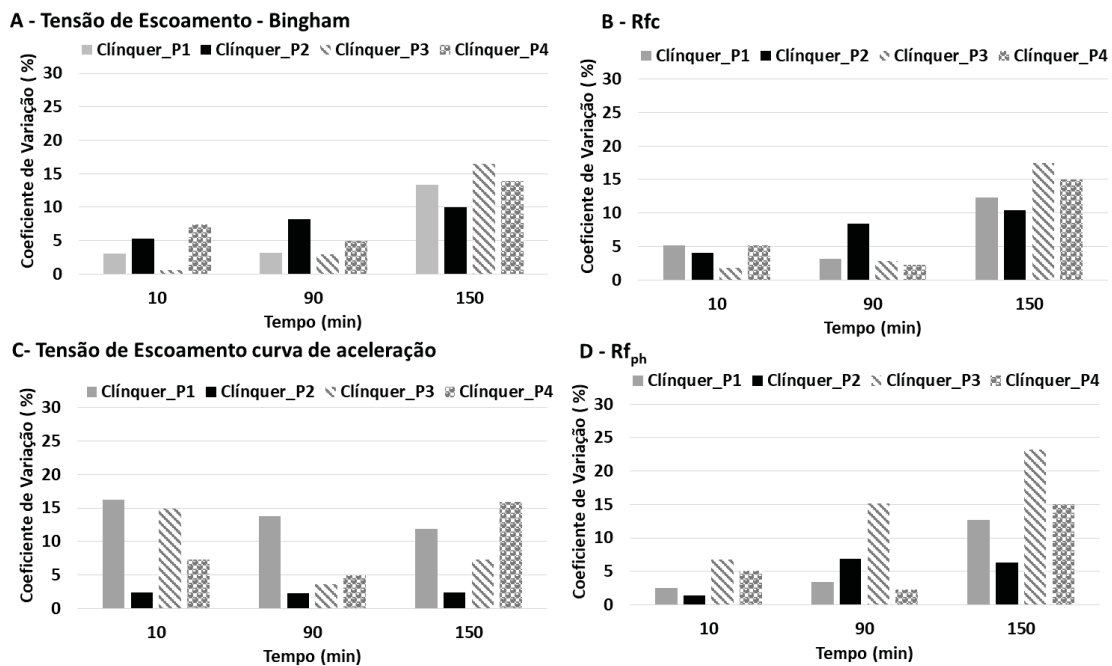
Na Figura 77 de (A) a (D) pode ser observado o coeficiente de variação para alguns parâmetros reológicos. Na Figura 77 (A) encontra-se o coeficiente de variação para a tensão de escoamento obtida na curva descendente (pelo modelo de Bingham) e na Figura 77 (C) para a tensão de escoamento obtida na curva ascendente, ambas em função do tempo.

FIGURA 76 – RESISTÊNCIA AO FLUXO, R_{fph} , R_{fc} E R_{fe} COM OS PARÂMETROS REOLÓGICOS PELO MODELO DE BINGHAM: A) VISCOSIDADE PLÁSTICA; B) TENSÃO DE ESCOAMENTO.



FONTE: O Autor (2019).

FIGURA 77 – COEFICIENTE DE VARIAÇÃO ENTRE AS REPEÇITÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) TENSÃO DE ESCOAMENTO (BINGHAM); B) RESISTÊNCIA AO FLUXO - R_{fc} ; C) TENSÃO DE ESCOAMENTO NA CURVA ACENDENTE; D) RESISTÊNCIA AO FLUXO - R_{fph} .



FONTE: O Autor (2019).

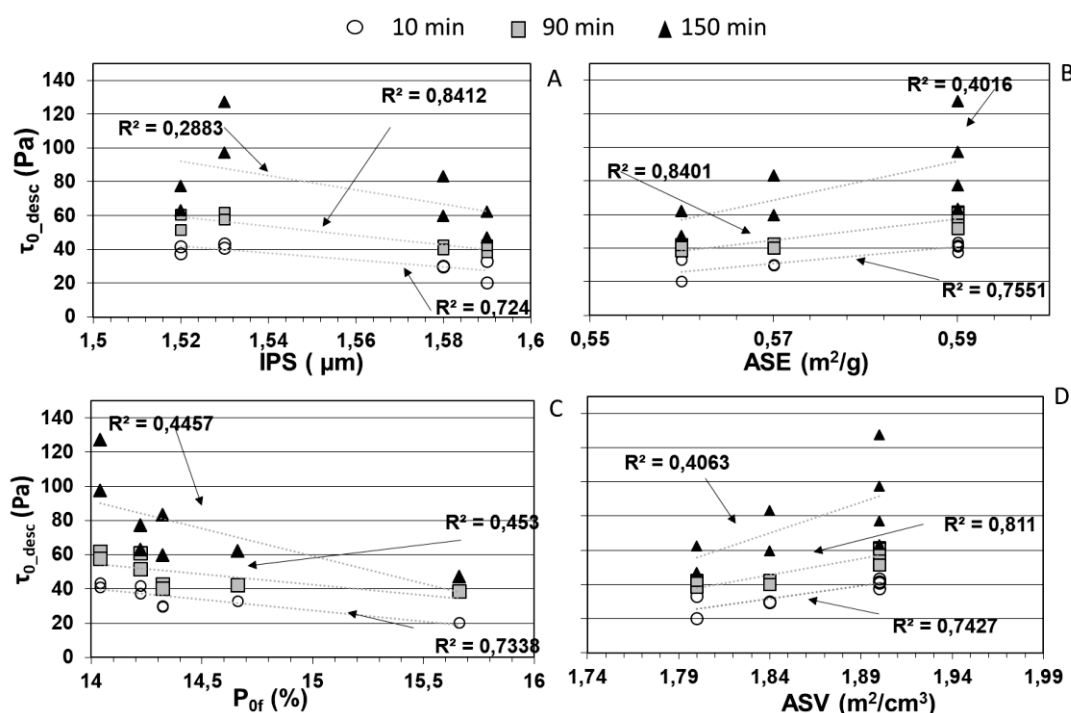
A Figura 77 (B) refere-se à resistência ao fluxo na curva descendente, enquanto a Figura 77 (D) à resistência ao fluxo na curva ascendente. De um modo geral, os coeficientes de variação referente à curva descendente foram inferiores aos coeficientes de variação para os parâmetros da curva ascendente. Isso se deve ao fato do material já estar desaglomerado no momento do cisalhamento na curva descendente. Por outro lado, na curva ascendente a

resposta ao cisalhamento pode variar devido às condições intrínsecas da pasta, como a estrutura aleatória de aglomeração e a formação dos primeiros hidratos.

Mesmo que o coeficiente de variação tenha sido superior para os parâmetros obtidos na curva ascendente, τ_{0_ace} e $R_{f_{ph}}$, eles podem ser utilizados, visto que apresentaram boas correlações com a R_{f_c} , Figura 75, e a τ_{0_desce} , Figura 76 (B). Isso, contudo, é válido para sistemas sem uso de aditivo e com a pasta elaborada a partir das fases puras. É necessário ainda avaliar outras condições, como emprego de aditivo, materiais complementares e cimentos industriais.

Na Figura 78 é possível observar que existe uma correlação entre as características físicas, ASE, IPS, ASV e P_{0F} . Os valores de correlação foram mais significativos para o primeiro e o segundo intervalos de medida, 10 min e 90 min. Nas medidas realizadas aos 150 min não foi possível verificar correlação satisfatória.

FIGURA 78 – TENSÃO DE ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: A) IPS; B) ASE; C) P_{0F} ; D) ASV.



FONTE: O Autor (2019).

Na Figura 78 (A) foi possível averiguar que IPS apresentou uma correlação com a tensão de escoamento, cujo aumento no valor do IPS

promoveu um decréscimo na tensão de cisalhamento. Ao analisar a Figura 79 (A) observou-se que: quanto menor foi a tensão de escoamento, menor a viscosidade. Assim, conforme citado por Oliveira et al. (2000, p. 143) quanto maior o IPS, menor a viscosidade plástica da amostra. O cálculo do IPS aqui foi possível pois a relação a/s foi de 0,5. Em sistema com o emprego de aditivos que possibilitam a utilização de a/s inferiores é necessário avaliar a interferência entre partículas (DAMINELLI et al., 2016, p.13).

A influência da ASE e da ASV na tensão de escoamento foi semelhante, sendo que o acréscimo promoveu um aumento na tensão de escoamento. Isso pode ser explicado pela maior área de superfície, que necessitou uma maior demanda de água para recobrir as partículas e, posteriormente, afastá-las. Isso acarretou em menor quantidade de água disponível no sistema, que por sua vez, aumentou a resistência ao fluxo gerando uma maior tensão de escoamento, bem como as maiores viscosidades.

Para a P_{OF} verificou-se uma correlação apenas para o intervalo de 10 min, pois os demais valores foram inferiores a 0,46. O efeito verificado para o aumento da P_{OF} foi o decréscimo na tensão de escoamento.

Os decréscimos no coeficiente de correlação podem indicar que as características físicas atuaram até, aproximadamente, 90 min. Podendo, ainda, ter-se prolongado por mais alguns minutos, devido ao acréscimo do coeficiente de correlação para as leituras de 90 min em relação à 10 min.

Na Figura 79 (A) foi possível verificar o aumento na viscosidade plástica em função da tensão de escoamento, e na Figura 79 (B) a influência do tempo na viscosidade. Quanto maior o tempo de hidratação, maior foi a viscosidade obtida para as pastas cimentícias.

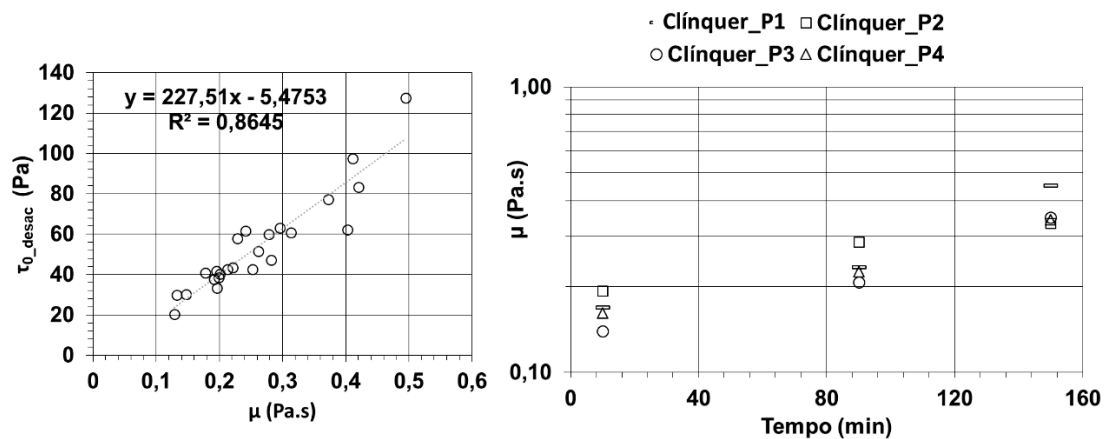
Em relação à influência das características químicas, somente as variáveis teor de alita e a relação $C_3A/CaSO_4.2H_2O$ (ou teor de C_3A) apresentaram boa correlação com a tensão de escoamento. Na Figura 80 (A) encontra-se o gráfico para a influência do teor de alita na tensão de escoamento e, na Figura 80 (B), a relação $C_3A/CaSO_4.2H_2O$ e seu impacto na tensão de escoamento.

Percebeu-se que, ao diminuir o teor de alita, acarretou-se em um acréscimo na tensão de escoamento. Essa relação pode ser mais influenciada pela ASE e ASV do que pelo teor de alita em si. Isso porque, nas composições

testadas, quando foi reduzido o teor de alita foi empregado C_2S como substituição, o qual apresentou uma maior área superficial e uma distribuição granulométrica mais fina.

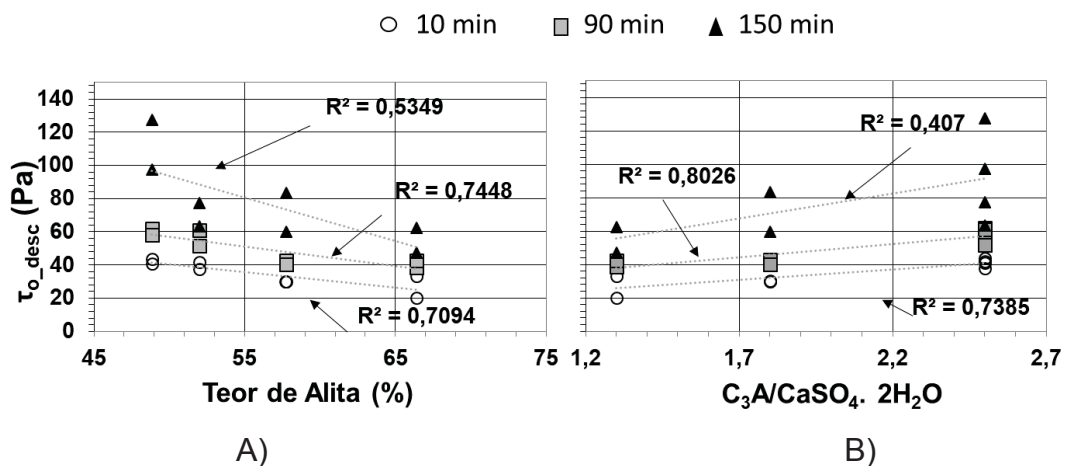
Por outro lado, a composição Clínquer_P5, na qual a presença do C_2S foi inferior a 4%, não pode ser colocada nas análises, pois prejudicaria a correlação entre as variáveis.

FIGURA 79 – INFLUÊNCIA NA VISCOSIDADE EM RELÇÃO À: A) TENSÃO DE ESCOAMENTO E; B) TEMPO.



FONTE: O Autor (2019).

FIGURA 80 – RELAÇÃO ENTRE A TENSÃO DE ESCOAMENTO: A) TEOR DE ALITA; B) RAZÃO ENTRE $C_3A/CaSO_4 \cdot 2H_2O$.



FONTE: O Autor (2019).

Nas análises da Figura 70 e da Figura 73, foi possível acompanhar o comportamento reológico da alita_B em relação às pastas de cimento. Observou-se que, até 40 minutos, os valores de tensão de cisalhamento para a alita_B foram inferiores aos obtidos para os clínqueres. Na medida de 90 min,

contudo, ocorreu um aumento de 7,7 vezes para a tensão de escoamento na curva de aceleração em relação à medida de 10 min. Assim, a alita pode promover uma elevada tensão de cisalhamento com o tempo, porém, a sobreposição dos efeitos físicos e químicos.

Para a Figura 80 (B), a relação entre $C_3A/CaSO_4 \cdot 2H_2O$, mais próxima de 1 promoveu uma menor tensão de escoamento, ou seja, o aumento do teor de C_3A acarretou em um acréscimo na tensão de escoamento. Este efeito corroborou com a análise de hidratação por calorimetria, Figura 62 (A), na qual foi verificado que a menor quantidade de C_3A e, por conseguinte, maior a quantidade de gipsita, desacelerou as reações de hidratação.

Para as duas variáveis da composição química que apresentaram correlação com a tensão de escoamento foi verificado o mesmo efeito ocorrido nas variáveis físicas: decréscimo no coeficiente de correlação na medida de 150 min. Este período foi coincidente com o fim da indução e do início da aceleração das reações de hidratação, conforme mostrado na Figura 68. Talvez, isso tenha dificultado a correlação dos resultados físicos e químicos, bem como impossibilitado a realização de medidas no tempo de 3h30min para algumas amostras.

A partir dos resultados deste item pode-se dizer que o comportamento reológico das fases e das pastas cimentícias apresentou concordâncias com as análises de hidratação.

Foi, também, discutida a possibilidade de acrescentar dois novos parâmetros de análises reológicas para os materiais cimentícios. Utilizar as informações da curva de aceleração, como a tensão de escoamento e a resistência ao fluxo para a homogeneização, com intuito de auxiliar na escolha da configuração do experimento e nas discussões. Pelos resultados obtidos foi possível afirmar que o comportamento reológico foi influenciado pelas características físico-químicas. Assim, se ressaltou a importância de uma caracterização física e química adequada, garantindo informações como: área superficial específica, distribuição granulométrica, composição química e densidade de massa específica. Apesar de não ter sido encontrado uma correlação direta com essa última característica dos materiais, ela foi utilizada no cálculo da ASV que apresentou boa correlação com a tensão de escoamento. O IPS nos sistemas analisados, sem a adição de superplastificantes, também

apresentou boa correlação, tanto com a tensão de escoamento como com a viscosidade plástica.

Os valores dos parâmetros reológicos em relação a média, desvio padrão e coeficiente de variação encontram-se no Apêndice 8. Para os sistemas monofásico, bifásico e trifásico os resultados médios dos parâmetros reológicos estão apresentados na Tabela 23.

A tensão de escoamento para a alita_M, alita_B e C₂S_B apresentaram pouco acréscimo em função do tempo e foram semelhantes. Isso se deve ao fato que a tensão de escoamento de Bingham é obtida na curva descentente, quando as amostras já se encontram homogêneas. As curvas de fluxo das Figuras 70 e 71 (a) apresentam que os perfis de resistência de fluxo são distintos entre e essas amostras, com diferentes tensões de cisalhamento na curva de aceleração. Assim a área da curva de aceleração torna-se relevante para que possa ser comparado com os resultados de hidratação, conforme visto nas Figuras 59 e 60, cujo maior fluxo de calor foi obtido para a amostras alita_B.

TABELA 23 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS, BIFÁSICAS E TRIFÁSICAS.

Amostras	TEMPO (min)	Modelo de Bingham		Resistência ao Fluxo		
		Tensão de escoamento (Pa)	Viscosidade Plástica (Pa.s)	Rfph (Pa/s)	Rfc (Pa/s)	Rfe (Pa/s)
Alita_M	8	1,49	0,03	577,90	506,80	71,10
Alita_M	40	2,98	0,04	1059,85	936,70	123,15
Alita_M	90	4,21	0,05	1628,50	1262,50	366,00
Alita_B	8	6,03	0,04	1700,50	1342,00	358,50
Alita_B	40	10,20	0,10	4486,00	2685,50	1800,50
Alita_B	90	11,47	0,13	6863,00	3119,00	3744,00
C ₂ S_B	8	7,19	0,03	1864,00	1346,50	517,50
C ₂ S_B	40	9,31	0,05	2704,50	1876,50	828,00
C ₂ S_B	90	10,55	0,05	3175,00	2195,00	980,00
C ₃ A_B3	8	166,05	0,24	35835,00	27550,00	8331,00
C ₃ A_B3	40	250,30	0,40	56065,00	41885,00	14180,00
C ₄ AF_B3	8	68,46	0,53	63525,00	16160,00	47365,00
C ₃ A_C ₄ AF_T1	8	113,47	0,72	151900,00	25025,00	126850,00
C ₃ A_C ₄ AF_T2	8	39,97	0,08	7329,50	6838,50	491,40
C ₃ A_C ₄ AF_T2	40	80,78	0,16	14545,00	13890,00	655,00
C ₃ A_C ₄ AF_T2	90	137,80	0,51	37555,00	26395,00	11160,00
C ₃ A_C ₄ AF_T3	8	31,66	0,06	5592,50	5389,00	203,50
C ₃ A_C ₄ AF_T3	40	50,45	0,08	8472,00	8302,50	169,50
C ₃ A_C ₄ AF_T3	90	143,75	0,26	26210,00	25090,00	1120,00

FONTE: O AUTOR (2019).

Em relação à viscosidade plástica para as amostras alita_M e a C₂S_B a aumento entre o período inicial e final foi de 1,66 vezes, enquanto a alita_B teve um acréscimo de 3,25 vezes. O aumento em relação à R_{fph} foi de 2,81 e 1,70 vezes para as amostras alita_M e a C₂S_B, respectivamente. Para a alita_B o aumento foi de 4,03 vezes. Assim sendo a viscosidade plástica foi capaz de identificar a diferença entre as amostras, contudo, a R_{fph} parece ser mais indicado para avaliar o ganho de resistência ao fluxo em função do tempo.

As amostras C₃A_B3, C₄AF_B3, C₃A_ C₄AF _T1 apresentaram as maiores tensões de escoamento e viscosidade plástica. Para a primeira, foi possível realizar o experimento até 40 minutos com um acréscimo na tensão de escoamento de 1,5 vezes. Já as outras duas, só foi possível realizar a medida com 8 min. A amostra C₃A_ C₄AF _T1 apresentou a maior viscosidade plástica, entre todos os dados obtidos, 0,7 Pa.s, bem como as maiores resistências ao fluxo, R_{fph}, R_{fc} e R_{fe}.

As viscosidades plásticas para as amostras C₃A_ C₄AF _T2 e C₃A_ C₄AF _T3 no período de 8 min foram 0,08 e 0,06 (Pa.s), respectivamente. No decorrer do tempo a C₃A_ C₄AF _T2 apresentou maior viscosidade plástica e resistência ao fluxo em relação a amostra C₃A_ C₄AF _T3, o que está coerente com os resultados de hidratação, Figura 66.

Com base nos resultados dos parâmetros reológicos, é possível afirmar que: avaliar apenas a viscosidade plástica e a tensão de escoamento na curva descendente acarreta em perdas de informação, principalmente em relação às reações que ocorrem nas primeiras 3 horas, seja de aglomeração ou de hidratação. Contudo, é necessário avaliar com cautela a reprodução das análises experimentais, pois as informações obtidas a partir da curva de aceleração apresentaram maiores alterações no coeficiente de variações.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RESUMO DA INVESTIGAÇÃO

Neste capítulo, encontram-se resumidas e discutidas de forma geral as principais fases deste projeto de investigação da obtenção do clínquer e da influência de suas fases no comportamento reológico da pasta cimentícia.

5.1 QUANTO AOS MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE

Os materiais empregados na síntese apresentaram resultados adequados quanto à finura, sendo o tamanho das partículas inferiores a $0,75\ \mu\text{m}$, com isto, respeitou-se as recomendações do processo produtivo de que a finura na farinha crua, seja de 10 a 15% de material retido na peneira de $90\ \mu\text{m}$.

Em relação às impurezas, o único reagente que não atendeu a especificação do fabricante foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) com um teor de impureza acima de 2%, sendo identificada a presença do hidróxido de silicato magnésiano ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Não obstante, foi verificado no resultado da síntese das fases C_3A e C_4AF elevados graus de pureza.

5.2 QUANTO AS FASES DO CLINQUER OBTIDAS POR SÍNTESE E A GIPSITA

As fases químicas principais do clínquer e a gipsita obtidas por moagem no pulverizador Herzog, apresentaram tamanho de partículas similares aos empregados nos cimentos comerciais, assim como a área superficial específica.

A temperatura e o tempo utilizados na queima do C_3A e do C_4AF possibilitaram elevada pureza, sendo, com isto, recomendados os processos de síntese. Como não foi utilizada dopagem na síntese do C_3A , a estrutura cristalina obtida foi cúbica. Para o C_3S , são necessários mais estudos, haja vista que a quantidade obtida não foi suficiente para que fosse utilizada na sequência da pesquisa.

Com relação às fases C_3S e alita foram observadas mudanças na estrutura cristalina devido a adição do MgO , sendo apenas o polimorfo triclinico

(T3) para a fase pura, enquanto a alita apresentou o monoclinico (M1) e o triclinico (T3).

O processo de síntese resultante para o C₂S foi completamente diferenciado do encontrado na literatura, sendo realizado em baixa temperatura (950 °C) e com períodos de queima superiores a 30 dias. Isso, possibilitou a presença de apenas um polimorfo (β), o qual é predominante em cimentos comerciais. Contudo, o teor de CaO remanescente também foi elevado, cerca de 5%.

O processo de duas etapas de queima foi fundamental para reduzir o CaO nas amostras de C₃A, C₂S e da alita. Com isto, observou-se a redução do CaO superior a 35% após a segunda queima. Para o C₄AF não foi necessária a execução de duas queimas.

O processo de obtenção da distribuição granulométrica da gipsita foi uma etapa de estudo desta pesquisa, da qual resultou em um artigo, e por esta razão não está totalmente apresentado no texto (BARBOSA et al., 2018). A distribuição da gipsita escolhida para ser empregada nos sistemas analisados foi devido aos seguintes fatores:

- menor distribuição de partículas e maior área superficial, a qual, provavelmente, é a de maior ocorrência nos cimentos. Isto se deu porque existe grande diferença em relação à energia de moagem da gipsita em relação ao clínquer, causando um efeito sobre-moagem (*overgrinding*) na gipsita;
- e, também, porque foi a distribuição que apresentou uma maior atividade no fluxo de calor e na antecipação das reações de dissolução e de formação dos hidratos.

5.3 COM RELAÇÃO À CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS COMPOSIÇÕES

Todas as caracterizações das formulações foram calculadas em relação aos resultados das fases e da gipsita, pois a quantidade de material obtida na síntese foi priorizada para a utilização nos experimentos de hidratação e de reologia.

Como as fases apresentaram impurezas, foi necessário recalcular as formulações obtendo novos teores para as composições químicas. Este fato foi importante na análise dos resultados de hidratação e de reologia, haja vista que os valores de CaO podem afetar no comportamento das pastas no estado fresco. Os teores finais de CaO para as composições monofásicas e bifásicas variaram entre 0,12 e 6,6%. Nas polifásicas a variação foi de 4,55 a 5,46%. Para as composições trifásicas, o CaO remanescente foi inferior a 0,65%.

A presença de portlandita ocorreu devido à alta reatividade dos materiais, apenas o manuseio das amostras foi suficiente para a precipitação deste hidrato, porém, seus valores foram inferiores a 0,4%.

As características físicas calculadas foram:

- o tamanho de partículas, com larga faixa de diâmetro e variação entre distribuições contínuas e descontínuas, que impactou diretamente na fração de poros dos sistemas (P_{of});
- as densidades e áreas superficiais específicas, as quais foram influenciadas, sobretudo, pelo teor de adição da gipsita;
- os diferentes volumes de sólidos, que dependeram da relação a/s para cada sistema;
- e os valores obtidos para o IPS, os quais foram diretamente relacionados ao teor de gipsita.

5.4 A CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

A utilização de dois experimentos em conjunto foi de fundamental importância para a conclusão dos dados de hidratação. As técnicas de calorimetria e de DRX na pasta possibilitaram correlacionar o fluxo de calor com as precipitações e dissoluções que ocorreram em cada composição.

Nas amostras de alita foi possível observar as alterações devido a adição da gipsita. A partir da diferença do consumo da alita nos dois sistemas concluiu-se que:

- o aumento de fluxo do calor devido à presença de 3,31% de gipsita alterou a cinética de hidratação, ocorrendo antecipação das reações no período de indução e de aceleração;
- a gipsita influenciou na cinética de hidratação da alita, devido a estrutura cristalina alterada pela inclusão de impurezas, propiciando a sua interação, dissolução e formação de fase, mais facilmente com o meio.

Ainda, em relação à alita, foi possível acompanhar a dissolução do CaO devido ao elevado teor remanescente. Nas primeiras horas, a gipsita também influenciou na dissolução do CaO. Esta dissolução foi de 50% em 3 h na alita_M e de, aproximadamente, 25% para a alita_B. Tal fato influenciou na precipitação da portlandita, em torno de 35% para a monofásica e 15% na bifásica.

Assim, pode-se afirmar que o aumento do fluxo de calor no período de indução da alita_B foi influenciado pela presença da gipsita, tendo em vista a menor dissolução do CaO e a menor formação da portlandita. Essa conclusão foi diferenciada da obtida na literatura, Quennoz e Scrivener (2013, p. 49), no qual foi suposto que o efeito do aumento do fluxo de calor foi devido à adição do Al na síntese da alita. Na alita utilizada no presente trabalho foi adicionado MgO e o mesmo efeito foi verificado. Como a dissolução do MgO para a precipitação em brucita, $Mg(OH)_2$, depende que o pH seja inferior a 10, fato este não ocorrido nas primeiras horas da amostra alita_B.

Nos sistemas com C_2S a gipsita não alterou o fluxo de calor. O teor utilizado foi de 5,6% superior ao empregado na alita. THOMAS et al., 2017, afirmou que o calor obtido na calorimetria para amostra de C_2S_β está relacionado ao processo de dissolução e não nas reações químicas. Pode-se, a partir disso, afirmar que a ausência de precipitação da fase C_2S foi a razão pela qual a gipsita não alterou a cinética de hidratação.

Em relação à fase C_3A , foi possível confirmar que a cinética de hidratação dependeu da adição da gipsita: quanto maior o teor, mais lento foi o processo de hidratação. Também foram verificadas algumas relações:

- a etringita apresentou elevada taxa de formação e atingiu seu máximo de precipitação próximo ao término da gipsita;

- a formação do monossulfatoaluminato (AFm 14) inicialmente foi lenta, e quando ocorreu a extinção da gipsita a taxa de precipitação foi aumentada;
- sem o sulfato no sistema e a crescente formação do monossulfatoaluminato ocorreu um consumo deste íon advindo da etringita, o que ocasionou a redução desta fase.

Nos resultados para o C₄AF_B3, foi possível verificar que a taxa de formação do monossulfatoaluminato foi maior em relação a C₃A_B3, mas, de um modo geral seguiu a mesma tendência, apenas com tempo de reação reduzido.

Pela busca de uma melhor compreensão da relação entre C₃A e C₄AF foram estudados os sistemas trifásicos para um teor fixo de gipsita e alterando a proporção entre os aluminatos. O consumo do C₄AF variou em relação ao teor adicionado: para a composição com maior teor ocorreu um acréscimo na dissolução, até o término da gipsita. Em todas as formulações trifásicas, nos períodos de análise, o consumo final, por dissolução, foi maior para o C₃A em relação ao C₄AF.

5.5 O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS

Pelo experimento de fluxo cisalhante utilizado nesta pesquisa foi possível diferenciar as composições dentro de cada sistema, sendo adequado para perceber pequenas alterações de composições devido às alterações físicas e químicas realizadas.

Na análise reológica em função do tempo para a alita monofásica e bifásica foi possível diferenciar as pastas com e sem a adição da gipsita, sendo que a presença desta alterou a tensão de cisalhamento em função do tempo, bem como a resistência ao fluxo. A tensão de escoamento aumentou cerca de 2,5 vezes para o período analisado.

A amostra C₂S com teor gipsita de 5,6% maior ao empregado na alita foi, entre todas as fases, a que apresentou menores tensões de cisalhamento, com menor acréscimo nas tensões de cisalhamento e na viscosidade em função do tempo. Isso está de acordo com as análises na etapa de hidratação para esta fase.

O C₃A, assim como o C₄AF, apresentou elevada resistência ao fluxo desde as primeiras medidas. Para o C₃A foi possível prosseguir com a análise até 40 minutos, enquanto para o C₄AF somente a análise de 8 minutos. A ausência de hidróxido de cálcio em solução reduziu o tempo de análise reológica para as duas fases, sendo que o C₄AF_B3 possui cerca de 17% de gipsita e o C₃A_B3, aproximadamente, 28%.

Nos sistemas trifásicos o comportamento reológico foi diretamente proporcional ao teor de C₃A ou C₄AF, quanto maior a concentração do C₄AF, menor foi o tempo possível para a análise reológica da pasta.

O maior teor de C₃A na amostra C₃A_C₄AF_T3 apresentou os menores acréscimos na resistência ao fluxo, na tensão de escoamento e na viscosidade.

As composições polifásicas apresentaram diferentes tensões de cisalhamento na curva de aceleração à medida que a taxa de cisalhamento foi aumentando. Próximo da taxa de 75 s⁻¹ as curvas se convergiram em dois grupos: um com maiores tensões de cisalhamento (Clínquer_P1, P2 e P5) e outro com menores (Clínquer_P3 e P4). Esta tendência se manteve também para o tempo de análise de 90 min. No período de 150 min, que coincidiu com o término do período de indução na hidratação das pastas, ocorreu um aumento na tensão de cisalhamento, aparentemente aleatório entre as amostras, que não manteve a sequência dos grupos verificados para os tempos de 10 min e 90 min.

Foi apresentada a possibilidade de utilizar dois parâmetros, τ_{0_ace} e R_{fph} como alternativa de análise para se obter informações sobre a curva de aceleração. Estes parâmetros podem contribuir para quantificar a resistência ao fluxo em função do tempo. Tanto a τ_{0_ace} como a R_{fph} apresentaram boas correlações com a tensão de escoamento obtida pelo modelo de Bingham.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível afirmar que as características físicas e químicas influenciaram no comportamento reológico das pastas. As principais características físicas, foram: ASE, ASV e o IPS. Em relação às influências químicas das composições, o teor de alita e o C₃A (ou C₃A/CaSO₄.2H₂O) foram os fatores que mais influenciaram no comportamento reológico. Ainda assim, as considerações foram restritas para as fases puras obtidas por síntese, ou seja, sem aditivos e adições.

De forma resumida, nesta investigação, foi apresentada uma perspectiva diferenciada das análises da influência físico-químicas do clínquer, a partir da síntese das suas principais fases individuais, sua caracterização físico-química, de hidratação e do comportamento reológico. Isto se fez necessário para compreender quais os principais fatores que influenciam na caracterização de materiais cimentícios, em geral, principalmente, com relação ao comportamento reológico da pasta obtida.

6. CONCLUSÕES

As composições estudadas foram escolhidas para considerar dois cenários distintos:

- em primeiro lugar, um aspecto científico, a fim de compreender os fenômenos no estado a fresco presentes em cada fase individual e suas interações com a gipsita;
- em seguida, foram elaboradas composições com base em clínqueres comerciais e analisadas a interação entre a proporção das fases, suas características, bem como a influência na hidratação e no comportamento reológico.

Assim, como conclusões finais, trabalhar com materiais obtidos por síntese tornou possível avaliar a cinética de hidratação e o comportamento reológico de forma sistêmica, a partir de microssistemas, fases individuais e interações entre duas e três fases, até obter um sistema complexo como os materiais cimentícios.

Foi possível entender a interação da gipsita com cada fase do clínquer e como o aumento no seu teor influencia na hidratação e no comportamento reológico das pastas com aluminato.

Em relação à etapa de hidratação, alguns avanços puderam ser considerados, tais como:

- a maior interação da alita com a gipsita não se deve a interação entre o elemento de dopagem e a gipsita, pois na presença do MgO também ocorreu um aumento nas reações de sua hidratação. As condições de dissolução do MgO e de precipitação da brucita necessita de pH inferior a 10, os valores do pH obtidos para a pasta alita_B resultaram na faixa entre 12 e 12,5, para um período de 2 h de análise. Dois pontos ainda devem ser considerados: o teor empregado de MgO foi de apenas 2% e foi incorporado na estrutura do C_3S , assim como a reação do MgO para a precipitação da brucita não ocorreu nas primeiras horas, ou seja, no estado fresco. Assim, o efeito da maior hidratação da alita na presença de gipsita pode ser

atribuído à estrutura do polimorfo que foi alterada pela inclusão da impureza no processo de síntese;

- a velocidade de hidratação do C₄AF foi extremamente rápida na ausência de hidróxido de cálcio. A adição de gipsita pode retardar o tempo de reação, assim como o C₃A. Isso pode ser atribuído ao fato de que o C₃A e a gipsita em contato com a água liberam íons Ca²⁺, o que possibilita a formação de hidróxido de cálcio na fase aquosa, retardando o processo de hidratação do C₄AF;
- nos sistemas bifásicos, C₃A_B e C₄AF_B, a velocidade de reação dependeram da quantidade de gipsita e do estágio de hidratação. Nas análises de DRX, o monossulfatoaluminato mais frequente foi o AFm14;
- o sistema trifásico foi importante para a caracterização da relação de hidratação entre o C₃A e o C₄AF. Na presença de grande quantidade de sulfato, a reação foi controlada em função da maior quantidade de fase presente;
- a formação da etringita ocorreu em função da dissolução da gipsita, com teor máximo de etringita após o término da gipsita. Não foi verificado o CH em nenhuma das amostras contendo C₃A e/ou C₄AF por DRX;
- para os sistemas polifásicos, a relação que apresentou maior influência no período de indução foi a quantidade de C₃A e C₄AF, já, para o período de aceleração das reações, a razão entre os silicatos/aluminatos foi a de maior influência. Na etapa de desaceleração, o C₃A teve influência assim como a relação silicatos /aluminatos.

Para o comportamento reológico, foi verificado que as análises de hidratação como fluxo de calor, bem como dissolução e a formação de fase pela DRX contribuíram para o entendimento da parcela química na reologia da pasta, assim como a caracterização das amostras no estado anidro foi essencial para correlacionar as amostras no estado fresco. Os principais pontos relacionados ao comportamento reológico, foram:

- existe a possibilidade de análise dos parâmetros referentes à curva de aceleração, os quais foram a tensão de escoamento e a resistência ao fluxo para a homogeneização. Eles contribuíram para a discussão dos resultados, assim como auxiliaram na análise de eficiência de mistura e configuração dos experimentos a serem realizados;
- foi possível verificar que as características físicas: ASE, ASV e IPS apresentaram influências nas duas primeiras medidas até 90 min. O IPS apresentou-se como um bom resultado para estimar a distância entre as partículas, apresentando correlação com a tensão de escoamento e R_{fc}, resistência ao fluxo característica.
- as características químicas como o teor de C₃S e C₃A também influenciaram no comportamento reológico para o mesmo intervalo de tempo;
- as medidas reológicas realizadas no término do período de indução não apresentaram correlação com os parâmetros físicos e químicos, apenas com as resistências ao fluxo, a tensão de escoamento e as viscosidades. Tal fato foi reforçado pelas medidas realizadas aos 210 min (3 h e 30 min), sendo que a maioria das amostras excederam o limite de carga do equipamento, exceto Clínquer_P2 e Clínquer_P4.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste item, estão sugeridas algumas propostas a fim de dar continuidade na presente pesquisa, a partir de observações consideradas na parte experimental, tais como:

- averiguar o método de homogeneização dos materiais a serem empregados na síntese, de forma que se avalie outros processos de mistura, a fim de evitar a presença do elevado teor de CaO na alita, no C_3S e no C_2S ;
- avaliar a diferença de pureza do produto da síntese entre a confecção de nódulos e pastilhas prensadas;
- avaliar a influência de outras adições e como elas modificam a cinética de hidratação e o comportamento reológico;
- realizar um estudo relacionando a estrutura cristalina do C_3S para diferentes polimorfos e suas respectivas interações com a gipsita, o processo de hidratação e o comportamento reológico;
- avaliar outras proporções de fases na mistura dentro dos sistemas bifásicos;
- alterar tanto as proporções como as fases presentes nos sistemas trifásicos
- ampliar os estudos para o C_3A e C_3S em composições polifásicas com o intuito de entender melhor a contribuição desta fase no comportamento reológico;
- realizar medidas de perda de água por evaporação, juntamente com as medidas reológicas;
- correlacionar os resultados das fases puras com os cimentos industriais de formulações similares.

REFERÊNCIAS

- ALTUN, A. I. **Effect of CaF_2 and MgO on sintering of cement clínquer.** Cement and Concrete Research, 29, (1999), p. 1847-1850.
- AKKURTA, S.; OZDEMIRA, S.; TAYFURB, G.; AKYOLC, B. **The use of GA-ANNs in the modelling of compressive strength of cement mortar.** Cement and Concrete Research 33 (2003), p. 973–979.
- AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. **Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio.** Cerâmica 53, (2007), p. 368-372.
- ASSAAD, J. J.; ISSA, C. A. **Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials.** Cement and Concrete Research Volume 63, September (2014), p. 1-11.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland - Análise química - **Determinação de perda ao fogo.** NBR NM 18:2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland e outros matérias em pó – **Determinação do índice de finura por meio de peneiramento aerodinâmico.** NBR 12826, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland e outros materiais em pó - **Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar** (método de Blaine). NBR 16372, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland e outros materiais em pó - **Determinação da massa específica.** NBR 16605, 2017.
- BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete - A Review.** In: 11th International Cement Chemistry Congress, Durban, may 2003.
- BANFILL, P.F.G. **Rheology of fresh cement and concrete,** Rheol. Rev. (2006) 61–130.
- BARBOSA, W.; RAMALHO, R. D' P.; PORTELLA, K. F. **Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste: Hydration kinetics and rheological behaviour.** Construction and Building Materials 184 (2018) 304–310.
- BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. **Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland.** Cerâmica 65, (2019), p. 54-62.
- BARNES, H. A. **Thixotropy a review.** J. Non-Newtonian Fluid Mech. 70, (1997), p. 1-33.
- BARNES, H. A. **The yield stress - a review.** J. Non-Newtonian Fluid Mech. 81, (1999), p. 133–178.
- BELLMANN, F.; SOWOIDNCHI, T.; LUDWIG, H. M.; DAMIDOT, D. **Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate.** Cement and Concrete Research 72 (2015), p. 108–116.
- BELLOTTTO, M. **Cement paste prior to setting: A rheological approach.** Cement and Concrete Reserch 52 (2013), p. 161-163.
- BENTZ, D. P. **Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development.** J. Am. Ceram. Soc. 80, (1997), p. 3-21.

BENTZ, D. P.; FERRARIS, C. F.; GALLER, M. A.; HANSEN, S. A.; GUYNN, J. M. **Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-flyash pastes**, Cement and Concrete Research 42, (2012), p.404–409.

BENTZ, D. P. **Activation energies of high-volume fly ash ternary blends: Hydration and setting**. Cement & Concrete Composites 53, (2014), p. 214–223.

BERGOLD, S.T.; NEUNHOEFFER, F. G.; NEUBAUER, J. **Mechanically activated alite: New insights into alite hydration**. Cement and Concrete Research, 76 (2015), p. 202-211.

BETIOLI, A.M.; GLEIZE, P.J.P.; JOHN, V.M.; PILEGGI, R.G. **Effect of EVA on the fresh properties of cement paste**, Cem. Concr. Compos. 34, (2012), p. 255–260.

BISHNOI, SHASHANK. **Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics**. Doctuer ès Sciences (Programme doctoral en Science et genie des Matériaux) Laboratoire des Matériaux de Construction, Faculte Sincet et Techniques de l'Ingénieur, École Polytechnique Federale de Lausanne, Suisse, 2008, p. 190.

BIRCHALL, J. D.; HOWARD, A. J.; BAILEY, J. E. **On the Hydration of Portland Cement**. Royal Society of London, Math & Phy Sci 360, (1978), p. 405-452.

BOURTSALAS, A. C. T.; ZHANG, J.; CASTALDI, M. J.; THEMELIS, N. J. **Use of non-recycled plastics and paper as alternative fuel in cement Production**. Journal of Cleaner Production 181 (2018), p. 8-16.

BULLARD, J. S.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS J. J. **Mechanisms of cement hydration**. Cement and Concrete Research 41, (2011), p. 1208–1223.

CAMARINI, J.; MILITO, J. A. **Gypsum hemihydrate-cement blends to improve renderings durability**. Constr. Build. Mater. 25 (2011), p. 4121-4125.

CARDOSO, F. A.; FUJII, A. L.; PILEGGI, R. G.; CHAOUICHE, M. **Parallel-plate rotational rheometry of cement paste: Influence of the squeeze velocity during gap positioning**. Cement and Concrete Research 75, (2015), 66–74.

CELIK, I. B. **The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development**. Powder Technology 188, (2009), p. 272–276.

CHATTERJEE, A. K. **Chemistry and engineering of the clinkerization process - Incremental advances and lack of breakthroughs**. Cement and Concrete Research, 41 (2011), p. 624-641.

CHOI, M.; PARK, K.; OH, T. **Viscoelastic Properties of Fresh Cement Paste to Study the Flow Behavior**. International Journal of Concrete Structures and Materials 10, (2016), p. S65–S74.

CHOUDHARY, H. K.; ANUPAMA, A.V.; KUMAR, R.; PANZI, M.E.; S. MATTEPPANAVAR, SHERIKAR, B. N.; SAHOO, B. **Observation of phase transformations in cement during hydration**. Construction and Building Materials 101, (2015), p. 122–129.

COLOMBO, A.; GEIKER, M. R.; JUSTNES, H.; LAUTEN, R.A.; WEERDT K. **On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste**. Cement and Concrete Research 100, (2017), p. 435–444.

CUESTA, A.; LOSILLA, E. R.; ARANDA, M. A. G.; SANZ, J.; DE LA TORRE, A. **Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants**. Cement and Concrete Research, 42, (2012), p. 598–606.

CUESTA, A.; SANTACRUZ, I.; SANFÉLIX, S. G.; FAUTH, F.; ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. **Hydration of C_4AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study.** Construction and Building Materials 101, (2015), p. 818–827.

DAMINELI B. L.; JOHN, V. M.; LAGERBLAD, B.; PILEGGI, R. G. **Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement.** Cement and Concrete Research 84, (2016), p. 8–19.

DANNER, T.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.; LAUTEN, R. A. **Early hydration of C_3A –gypsum pastes with Ca- and Na-lignosulfonate.** Cement and Concrete Research 79 (2016) 333–343.

De LA TORRE, A.; BRUQUE, S.; CAMPO, J.; ARANDA, M. A. G. **The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses.** Cement and Concrete Research 32 (2002), p. 1347–1356.

DE LA TORRE, A.; VERA, R. N.; CUBEROS, A. J. M.; ARANDA, M. A. G. **Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld.** Cement and Concrete Research 38 (2008), p. 1261–1269.

DILIBERTO, C.; LECOMTE, A.; MECHLING, J. M. **Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production.** Materials and Structures 50, 127 (2017), p. 12.

DOUBLE, D. D. **New developments in understanding the chemistry of cement hydration.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 310, (1983), p. 53-66.

DUBINA, E.; PLANKA, J.; BLACK, L. **Impact of water vapour and carbon dioxide on surface composition of C_3A polymorphs studied by X-ray photoelectron spectroscopy.** Cement and Concrete Research, 73, (2015), p. 36 – 41.

FERNANDEZ, M. M. C. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate.** Pour L'obtention du grade de docteur ès science, École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Faculte Sciences et Techniques de L'ingénieur Suisse Lausanne, 2008, p. 234.

FERNÁNDEZ-ALTABLE, V. CASANOVA, I. **Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures.** Cement and Concrete Research 36, (2006), p. 1222–1230.

FERRARIS, C.; OBLA, K.; HILL, R.; **The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete.** Cement and Concrete Research 31 (2001) 245±255.

FEYS, D.; ASGHARI, F. **Influence of maximum applied shear rate on the measured rheological properties of flowable cement pastes.** Cement and Concrete Research 117, (2019), p. 69–81.

FIERENS, P.; VERHAEGEN, J. P. **Hydration of tricalcium of silicate in paste – kinetics of calcium ions. Dissolution in the aqueous phase.** Cement and Concrete Research 6, (1976), p. 337-342.

FRIDRICHOVÁ, M.; DVOŘÁK, K.; GAZDIČ, D. **Study of belite structure changes influenced by potassium.** Ceramics – Silikáty 57 (2013), p. 336-341.

FUKUDA, K., ANDO, H. **Determination of the P_{cmn}/I_{bm2} Phase Boundary at High Temperatures in the System $Ca_2Fe_2O_5$ – $Ca_2Al_2O_5$.** J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002), p. 1300–1302.

FUKUHARA, M.; GOTO, S.; ASAGA, K.; DAIMON, M.; KONDO, R. **Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum**. Cement and Concrete Research, 11, (1981), p. 407-414.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London, Kluwer Academic Publishers, 1994, 786p.

GENG, G.; MYERS, R. J.; YU, Y. S.; SHAPIRO, D. A. WINARSKI, R.; LEVITZ, P. E.; KILCOYNED, D. A. L.; MONTEIRO, P. J. M. **Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum**. Cement and Concrete Research 111, (2018), 130–137.

GOBBO, LUCIANO DE ANDRADE. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em recursos Minerais e Hidrogeologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003, p. 157.

GOBBO, LUCIANO DE ANDRADE. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. Tese de Doutorado (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em recursos Minerais e Hidrogeologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009, p. 273.

GRIESSER, A. **Cement-Superplasticizer Interactions at ambient temperatures – rheology, phase composition, pore water and heat of hidration of cementitious systems**. Doctor of Technical Sciences. Swiss Federal Institute of Technology, 2002, Zurich, 147 p.

GRZESZCZYK, S.; LIPOWSKI, G. **EFFECT OF CONTENT AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF HIGH-CALCIUM FLY ASH ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTES**. Cement and Concrete Research 27, (1997), p. 907-916.

GUNNELIUS, K. R.; LUNDIN, T. C.; ROSENHOLM, J. B.; PELTONEN, J. **Rheological characterization of cement pastes with functional filler particles**. Cement and Concrete Research 65, (2014), p. 1–7.

HAN, D.; FERRON, R. D. **Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste**. Construction and Building Materials 93, (2015), p. 278–288.

HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; BRAEU, M.; GAEBERLEIN, P. **Quantitative in-Situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures**. JCPDS - International Centre for Diffraction, (2009), p. 15 – 20.

HODNE, H.; SAASEN, A. **Rheological Properties of the Silica phases in Clinker slurries**. Annual transactions of the nordic rheology society 11, (2003), 4 p.

HORKOSS, S.; LTEIF, R.; RIZK, T. **Influence of the clinker SO₃ on the cement characteristics**. Cement and Concrete Research 41 (2011) 913–919.

HWANG, H. J.; LEE, S. H.; SAKAI, E. **Rheological behavior of a slag cement paste prepared by adjusting the particle size Distribution**. Journal of Ceramic Processing Research 10, (2009), p. 409 - 413.

IGLESIAS, G.; ÁLVAREZ, M. M.; RODRÍGUEZ, J. E. **Influence of gypsum's mineralogical characteristics on its grinding behavior applied to cement fabrication**. Cem. Concr. Res. 29 (1999) 727-730.

IACOBESCU, R. I.; ANGELOPOULOS, G. N.; JONES, T. P.; BLANPAIN, B.; PONTIKES, Y. **Ladle metallurgy stainless steel slag as a raw material in Ordinary Portland Cement**

production: a possibility for industrial symbiosis. Journal of Cleaner Production, 112, (2016), p. 872-881.

JACKSON, P. J. **Manufacture of Portland Cement clinker.** IN: HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4th Edition, Arnold Publishers, London, Great British (1998), p. 25-94.

JANSEN, D.; GOETZ-NEUNHOEFFER, B.; NEUBAUER, J. **The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD.** Cement and Concrete Research 42, (2012), p.134–138.

JARNY, S.; ROUSSEL, N.; RODTS, S.; BERTRAND, F.; ROY, R. L.; COUSSOT, P. **Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry.** Cement and Concrete Research 35, (2005), p. 1873 – 1881.

JAVELLANA, M. P.; JAWED, I. **Extraction of free lime in Portland cement and clinker by ethylene glycol.** Cement and Concrete Research, 12 (1982), 399-403.

JAYASREE, C.; KRISHNAN, J. M.; GETTU, R. **Influence of superplasticizer on the non-Newtonian characteristics of cement paste.** Materials and Structures 44, (2011), p. 929–942.

JOHN, E.; MATSCHEI, T. STEPHAN, D. **Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review.** Cement and Concrete Research 113, (2018), p. 74–85.

JORDAN, G.; HIGGINS, S. R.; EGGLESTON, C. M. **Dissolution of the periclase (001) surface: A scanning force microscope study.** American Mineralogist 84, (1999), p. 144–151.

JOSEPH, S.; SKIBSTED, J.; CIZER, O. **A quantitative study of the C₃A hydration.** Cement and Concrete Research 115, (2019), p. 145 -159.

JUILLAND, P. **Early Hydration of Cementitious Systems.** Doctuer ès Sciences (Programme doctoral en Science et genie des Matériaux) Laboratoire des Matériaux de Construction, Faculte Sines et Techniques de l'Ingénieur, École Polytechnique Federale de Lausanne, Suisse, 2009, p. 162.

JUILLAND, P. GALLUCCI, E.; FLATT, R. SCRIVENER, K. **Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.** Cement and Concrete Research 40, (2010), p. 831–844.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; SALEM, S.; GHOMARI, A.; DERRICHE Z. **Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity.** Cement and Concrete Research, 39, (2009), p.559–565.

KALETA, A.; GRZESZCZYK, S. **The influence of chosen factors on the rheological properties of cement paste.** Procedia Engineering 108, (2015), p. 568 – 574.

KASHANI, A.; PROVIS, J. L.; QIAO, G. G.; DEVENTER, J. S. J. **The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste.** Construction and Building Materials 65 (2014) 583–591.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcio cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados.** Tese de doutorado. Universidade federal do rio grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2008, p. 265.

KIRCHHEIM, A. P.; SOUZA, R. B.; DAL MOLIN, D. C. C.; MONTEIRO, P. J. M. **Álcalis incorporados ao aluminato tricálcico: efeitos na hidratação.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 10, 2010, p. 177-189.

KIRCHHEIM A. P.; RODRÍGUEZ E. D.; MYERS, R. J.; GOBBO L. A.; MONTEIRO, P. J. M.; DAL MOLIN, D. C. C.; SOUZA, R. B.; CINCOTTO, M. A. **Effect of Gypsum on the Early Hydration of Cubic and Na-Doped Orthorhombic Tricalcium Aluminate.** Materials 11, (2018), 16 p.

KRISKOVA, L.; PONTIKES, Y.; ZHANG, F.; CIZER, Ö.; JONES, P. T.; BALEN, K. V.; BLANPAIN, B. **Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate.** Cement and Concrete Research, 55, (2014), p. 59–68.

KUMAR, A.; BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. **Modelling early age hydration kinetics of alite.** Cement and Concrete Research 42, (2012), p. 903–918.

LAND, G.; STEPHAN, D. **Controlling cement hydration with nanoparticles.** Cement & Concrete Composites 57, (2015), 64–67.

LI, X.; XU, W.; WANG, S.; TANG, M.; SHEN, X. **Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clínquer phases and alite polymorphism.** Construction and Building Materials 58, (2014), 182–192.

LINK, T.; BELLMANN, F.; H.M. LUDWIG, H. M.; HAHN. **Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate.** Cement and Concrete Research, 67, (2015), p. 131–137.

LIU, X.; LI, Y. **Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement.** Cement and Concrete Research 35, (2005), p. 1685–1687.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research 36, (2006), p. 209 – 226.

LUO, L.; ZANG, Y.; BAO, S; CHEN, T. **Utilization of Iron Ore Tailings as Raw Material for Portland Cement Clinker Production.** Advances in Materials Science and Engineering, 1, (2016), 6 pages.

LUDWIG, H. M.; ZHANG, W. **Research review of cement clinker chemistry.** Cement and Concrete Research 78 (2015), p. 24 – 37.

MA, K.; FENG, J.; LONG, G.; XIE, Y. **Effects of mineral admixtures on shear thickening of cement paste.** Construction and Building Materials 126, (2016), p. 609–616.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. **End of the Induction Period in Ordinary Portland Cement as Examined by High-Resolution Scanning Electron Microscopy.** J. Am. Ceram. Soc. 91, (2008), p. 1292-1299.

MAKI, I.; HABA, H. **Effect of recrystallization on the characters of alite in Portland cement clinker.** Cement and Concrete Research, 13 (1983), p. 689-695.

MALKIN, A. Y. **Rheology Fundamentals.** Chem Tec Publishing, 1994. Canada, 308p.

MANSOUTRE, S.; COLOMBET, P.; DAMME, H. V. **Water retention and granular rheological behavior of fresh C₃S paste as a function of concentration.** Cement and Concrete Research 29 (1999) 1441–1453.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. **Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements.** Cement and Concrete Research 67 (2015) 286–291.

MARINGOLO, VAGNER. **Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento**. Tese de Doutorado (Doutorado no Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003, p. 174.

MATÉ, M. G.; SANTACRUZ, I. De LA TORRE, A. G.; LEÓN-REINA, L.; ARANDA, M. A. G. **Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes**. Cement & Concrete Composites 34 (2012) 684–691.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Thixotropy**. Advances in Colloid and Interface Science 147–148, (2009), p. 214–227.

MIKANOVIC, N.; JOLICOEUR, C. **Influence os superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes**. Cement and Concrete Research 78, (2015), p. 38–56.

MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. **Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum**. Cement and Concrete Research 37 (2007) 1418–1426.

MTARFI, N. H.; RAIS, Z.; TALEB, M. **Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement pyysicochemical properties**. Journal of Materials and Evironmental Sciences, 8, 7 (2017), p. 2541-2548.

MOHAMED, B.M.; SHARP, J.H. **Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$** . Thermochemica Acta, 2002. 388(1-2): p. 105-114.

MYERS R. J.; GENG, G.; RODRIGUEZ, E. D.; ROSA, P.; KIRCHHEIM, A. P.; MONTEIRO, P. J. M. **Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration**. Cement and Concrete Research 100 (2017) 176–185.

MARUYA, E. ; OSAKI, M. ; IGARASHI, H. **Relationships between Rheological Constant of Cement Paste and Fluidity of High-Fluidity Concrete**. Journal of Advanced Concrete technology 4, p. 251-257.

NABER, C.; BELLMANN, F.; SOWOIDNICH, T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. **Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration**. Cement and Concrete Research 115, (2019), p. 283–293.

NACHBAUR, L.; MUTIN, J.C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L. **Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting**. Cement and Concrete Research 31, (2001), p. 183-192.

NAWAZ, A.; JULNIPITAWONG, P.; KRAMMART, P.; TANGTERMSIRIKUL, S. **Effect and limitation of free lime content in cement-fly ash mixtures**. Construction and Building Materials 102 (2016) 515–530.

NEHDI, M.; RAMAN, M.-A. **Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction**. Cement and Concrete Research 34, (2004), p. 1993–2007.

NEHDI, M.; MARTINI, S. A. **Estimating time and temperature dependent yield stress of cement paste using oscillatory rheology and genetic algorithms**. Cement and Concrete Research 39, (2009), p. 1007–1016.

NG, S.; JUSTNES, H. **Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash.** Cement and Concrete Composites 65, (2016), p. 41e54.

NICOLEAU, L.; NONAT, A.; PERREY, D. **The di- and tricalcium silicate dissolutions.** Cement and Concrete Research 47, (2013), p. 14-30.

NICOLEAU, L.; NONAT, A. **A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration.** Cement and Concrete Research 86, (2016), p. 1–11.

NICOLEAU, L.; NONAT, A.; DAMIEN, D. **Rate-limiting reaction of C3S hydration - A reply to the discussion "A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration" by E. Gartner.** Cement and Concrete Research 104, (2018), P. 118–122.

NOIRFONTAINE, M. N.; COURTIAL, M.; DUNSTETTER, F.; GASECKI, G.; FREHEL, M. S. **Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 superstructure analysis: a route towards the structure of the M1 polymorph.** Zeitschrift für Kristallographie, 227, 2, (2012), p.102-112.

ODLER, I.; DÖRR, H. **Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period.** Cement and Concrete Research 9, (1979), p. 277-284.

ODLER, I. **Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement.** IN: HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4th Edition, Arnold Publishers, London, Great British (1998), p. 241-297.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico,** Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000, 224 p.

OSTROWSKI, C.; ZELAZNY, J. **Solid solutions of calcium aluminates C_3A , C_{12}A_7 , and Ca with sodium oxide.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75 (2004), p. 867–885.

OUZIA, A.; SCRIVENER, K. **The needle model: A new model for the main hydration peak of alite.** Cement and Concrete Research 115 (2019) 339–360.

PALACIOS, M.; ALONSO, M. M.; VARGA, C.; PUERTAS, F. **Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes.** Cement and Concrete Composites 95, (2019), 277–284.

PANE, I.; HANSEN, W. **Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis.** Cement and Concrete Research 35, (2005), p. 1155– 1164.

PAPO, A.; PIANI, L. **Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement paste.** Cement and Concrete Research 34 (2004), p. 2097-2101.

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. **Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures.** Cement and Concrete Research 35, (2005), p. 842– 849.

PETERSON, V. K.; HUNTER, B. A.; RAY, A. **Tricalcium Silicate T1 and T2 Polymorphic Investigations: Rietveld Refinement at Various Temperatures Using Synchrotron Powder Diffraction.** J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004), p. 1625–1634.

PILEGGI, R. G. **Ferramentas para o Estudo e Desenvolvimento de Concretos Refratários.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001, São Paulo, 187p.

PLOWMAN, C.; CABRERA, J. G. **Mechanism and Kinetics of hydration of C_3A and C_4AF extracted from cement.** Cement and Concrete Research 14, 1984, p. 238-248.

POURCHET, S, REGNAUD, L.; PEREZ, J.P.; NONAT, A. **Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate**. Cement and Concrete Research 39 (2009) 989–996.

PUSTOVGAR, E.; MISHRA, R. K.; PALACIOS, M.; LACAILLERIE J. B. E.; MATSCHEI, T.; ANDREEV, A.; HEINZ, H.; VEREL, R.; FLATT R. J. **Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate**. Cement and Concrete Research, 100 (2017), p. 245–262.

QUENNOZ, A. **Hydration of C₃A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate**. Doctuer ès Sciences (Programme doctoral en Science et genie des Matériaux) Laboratoire des Matériaux de Construction, Faculte Sincés et Techniques de l'Ingénieur, École Polytechnique Federale de Lausanne, Suisse, 2011, p. 154.

QING, Y. HUXING, C.; YUQING, W.; SHANGXIAN, W.; ZONGHAN, L. **Effect of MgO and gypsum content on long-term expansion of low heat Portland slag cement with slight expansion**. Cement & Concrete Composites 26, (2004), 331–337.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. **Hydration of C₃A-gypsum systems**. Cement and Concrete Research, 42 (2012), p. 1032–1041.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. **Interactions between alite and C₃A-gypsum hydrations in model cements**. Cement and Concrete Research , 44 (2013), p. 46–54.

REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. **FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate**. Cement and Concrete Research, 99 (2017), p. 129–136.

ROBERT, C. R.; SATHYAN, D.; ANAND, K. B. **Effect of superplasticizers on the rheological properties of fly ash incorporated cement paste**. Materials Today: Proceedings 5, (2018), 23955–23963.

ROGERS, D. E.; ALDRIDGE, L. P. **Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites**. Cement and Concrete Research, 7 (1977), p. 399–410.

ROSE, J.; BENARD, A.; MRABET, S. EL; MASON. A.; MOULIN, I.; BRIOIS, V.; OLIVI, L; BOTTERO, J. Y. **Evolution of iron speciation during hydration of C₄AF**. Waste Management 26 (2006) 720–724.

ROUSSEL, N. **A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications**. Cement and Concrete Research 36, (2006), p. 1797–1806.

SAHU, S.; MAILING, J. **Phase compatibility in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ referred to sulphoaluminate belite cement clinker**. Cement and Concrete Research, 23 (1993), p. 1331–1339.

SAOÛT, G.; KOCABA, V.; SCRIVENER, K. **Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement**. Cement and Concrete Research 41, (2011), p. 133–148.

SAZONOVA, N.; SKRIPNIKOVA, N. **Physico-Mechanical and Physico-Chemical Properties of Synthesized Cement Based on Plasma- and Wet Technologies**. Advanced Materials in Technology and Construction, 1698, (2016), p. 070018-1–070018-6.

SCHINDLER, A. K.; FOLLIARD, K. J. **Heat of Hydration Models for Cementitious Materials** ACI Materials Journal 102, (2005), p. 24–33.

SCRIVENER, K.L.; FÜLLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. **Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods**. Cement and Concrete Research, 34, (2004), p. 1541–1547.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. **Hydration of cementitious materials, present and future.** Cement and Concrete Research 41 (2011) 651–665.

SCRIVENER, K. L.; JUÍLLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Advances in understanding hydration of Portland cement.** Cement and concrete Research, 78 (2015), p. 36 – 56.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria – fundamentos teóricos e práticos.** Artliber Editora. Segunda edição, 2006, São Paulo, 232 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO (SINC). RELATÓRIO ANUAL. Site: <http://www.snac.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf> . Acesso em: 20/06/2016.

SINYOUNG, S.; KUNCHARIYAKUN, K.; ASAVAPISIT, S.; MACKENZIE, K. J. D. **Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two ricehusk ashes.** Journal of Environmental Management, 190, (2017), p. 53 e 60.

SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. **The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis.** Cement and Concrete Research, 59, (2014), p. 139–146.

SONG, J.; LEE, D. W.; CHO, Y. H.; OK, K. M. Bull. **Solid State Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of a Monoclinic Tricalcium Silicate, Ca_3SiO_5 .** Korean Chem. Soc. 33 (2012), p. 2423-2426.

SORRENTINO F. **Chemistry and engineering of the production process: State of the art.** Cement and Concrete Research, 41 (2011), p. 616-623.

SOUTO-MARTINEZ, A.; DELESKY, E. A.; FOSTER, K. E. O.; SRUBAR, W. V. **A mathematical model for predicting the carbon sequestration potential of ordinary portland cement (OPC) concrete.** Construction and Building Materials 147, (2017), p. 417–427.

SOUZA, V. C. G.; KOPPE, J. C.; COSTA, J. F. C. L.; VARGAS, A. L.M.; BLANDO, E.; HÜBLER, R. **The influence of mineralogical, chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level.** Cement and Concrete Research ,38, (2008), p. 1119–1125.

STEFANCIC, M./ MLADENOVIC, A.; BELLOTTO, M.; JEREB, V.; ZAVRSNIK, L. **Particle packing and rheology of cement pastes at different replacement levels of cement by Al_2O_3 submicron particles.** Construction and Building Materials 139, (2017), p. 256–266.

STEFFE, J.F. **Rheological Methods In Food Process Engineering.** Freeman Press, 1996. Second Edition, USA, 428p.

STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. **Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.** J. Appl. Chem. 14, (1964), p. 338–347.

STEPHAN, D.; MALEKI, M.; KNÖFEL, D.; EBER, B. HÄRDTL, R. **Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C_3S .** Cement and Concrete Research, 29 (1999), p. 545–552.

STRUBLE, L. J; JI, X. **Rheology. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology.** Noyes Publications. USA, 2001, p. 333-367.

STUTZMAN, P. E.; FENG, P.; BULLARD, J. W. **Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy.** Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 121, (2016), 107p.

SUZUKI, E.; TSUYUKI, N.; AOYAMA, Y.; MACHINAGA, O. **Synthesis and Characteristic Feature of $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - Based Glass with and without Si_2O** . Journal of the Ceramic Society of Japan 104,7, (1996), p.631-634.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Academic Press, London, (1990), 475p.

TERMKHAJORNKIT, P.; BARBARULO, R. **Modeling the coupled effects of temperature and fineness of Portland cement on the hydration kinetics in cement paste**. Cement and Concrete Research 42, (2012), p. 526–538.

THOMAS, J. J. The **Instantaneous Apparent Activation Energy of Cement Hydration Measured Using a Novel Calorimetry-Based Method**. J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012), p. 3291-3296.

THOMAS, J. J.; GHAZIZADEH, S.; MASOERO, E. **Kinetic mechanisms and activation energies for hydration of standard and highly reactive forms of β -dicalcium silicate (C_2S)**. Cement and Concrete Research 100 (2017) 322–328.

TRAUCHESSEC, R.; MECHLING, J.-M.; LECOMTE, A.; ROUX, A.; LE ROLLAND, B. **Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends**. Cement & Concrete Composites 56, (2015), p. 106–114.

TREGGER, N. A.; PAKULA, M. E.; SHAH, S. P. **Influence of clays on the rheology of cement pastes**. Cement and Concrete Research 40, (2010), 384–391.

TSAKIRIDIS, P. E.; LEONARDOU, S. A.; OUSTADAKIS, P. **Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker**. Journal of Hazardous Materials B116 (2004), p. 103–110.

TSAKIRIDIS, P.E.; SAMOUHOS, M.; PEPPAS, A.; KATSIOTIS, N.S.; VELISSARIOU, D.; KATSIOTIS, M.S.; BEAZI, M. **Silico-aluminous bottom ash valorisation in cement clinker production: Synthesis, characterization and hydration properties**. Construction and Building Materials, 126, (2016), p. 673–681.

URABE, K.; SHIRAKAMI, T.; IWASHIMA, M. **Superstructure in a Triclinic Phase of Tricalcium Silicate**. J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000), p. 1253–1258.

URABE, K.; NAKANO, H.; MORITA, H. **Structural Modulations in Monoclinic Tricalcium Silicate Solid Solutions Doped with Zinc oxide, M(I), M(II), and M(III)**. J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002), p. 423–429.

VANCE, K.; KUMAR, A.; SANT, G. NEITHALATH. N. **The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash**. Cement and Concrete Research 52, (2013), p. 196–207.

VANCE, K.; ARORA, A.; SANT, G. NEITHALATH. N. **Rheological evaluations of interground and blended cement–limestone suspensions**. Construction and Building Materials 79, (2015), p. 65–72.

VARHEN, C.; DILONARDO, I.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G., FIGUEIREDO, A. D. **Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes**. Construction and Building Materials 125, (2016), p. 375–386.

VAZQUEZ-ACOSTA, F.; TORRES-MARTINEZ, L. M.; LOPEZ-GONZALEZ, W.; IBARRA-RODRIGUEZ, J. **Influence of iron content on the color of the $\text{C}_3\text{A}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system synthesized under different conditions of temperature, atmosphere and cooling**. Ceramics International, 38 (2012), p. 3261–3272.

VIEIRA, C. B.; ROSIÈRE, C. A.; PENA, E. Q. SESHADRI, V.; ASSIS, P. S. **Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica.** Rem: Rev. Esc. Minas vol.56 no.2, Ouro Preto (2003), p. 97-102.

VIKAN, H.; JUSTNES, H. WINNEFELD, F.; FIGI, R. **Correlating cement characteristics with rheology of paste.** Cement and Concrete Research 37, (2007), p. 1502–1511.

WANG, L.; YANG, H. Q.; ZHOU, S. H.; CHEN, E.; TANG, S. W. **Hydration, mechanical property and C-S-H structure of early-strength low-heat cement-based materials.** Materials Letters 217, (2018), p. 151 -154.

WESSELSKY, A.; JENSEN, O. M. **Synthesis of pure Portland cement phases.** Cement and Concrete Research, 39, (2009), p. 973–980.

WOERMANN, E; HAHN, T.; EYSEL, W. **The Substitution of alkalis in tricalcium silicate.** Cement and Concrete Research 9, (1979), p. 701-711.

WU, A. Q.; YOUNG, F. **Formation of Calcium Hydroxide from Aqueous Suspensions of Tricalcium Silicate.** Journal of the American Ceramic Society 67, (1984), p.48-51.

ZHANG, Y.; LUO, X.; KONG, X.; WANG, F.; GAO, L. **Rheological properties and Microstructure of fresh cement pastes with varied dispersion media and superplasticizers.** Powder Technology Volume 330, 1 May 2018, Pages 219-227.

ZHEN, H.; WENQUAN, L.; LEI, W.; JIE, W. **Synthesis of C3S by Sol-Gel Technique and Its Features.** Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 25, (2010), p. 138-141.

YAHIA, A. **Effect of solid concentration and shear rate on shear-thickening response of high-performance cement suspensions.** Construction and Building Materials 53, (2014), p. 517–521.

YANG, M.; JENNINGS, H. M. **Influences of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behavior of Cement Paste.** Advn. Cem. Bas. Mat. 2, (1995), p. 70-78.

YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M. **Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions Review and Results from Paste.** Advn Cem Bas Mat 5, (1997), p. 1-7.

YOUNG, J. F.; TONG, H. S.; BERGER, R. L. **Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes.** Journal of the American Ceramic Society 60, (1977), p.193-198.

APÊNDICE

**APÊNDICE 1 - TESTES PRELIMINARES DO PROCESSOS DE
SÍNTESE DAS FASES DO CLÍNQUER**

A) PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO DO MATERIAL EM PÓ (CaCO_3 E SiO_2): VIA ÚMIDA E VIA SECA PARA OBTENÇÃO DE C_3S

A homogeneização via úmida foi realizada a partir da massa pesada, misturada em um recipiente com uma espátula, à qual foram, posteriormente, adicionados 140 g de água para 90 g de pó. A mistura foi manual, com espátula, por 2 minutos. Caso não apresentasse material aglomerados, na persistência de aglomerados prorrogou-se a mistura até eliminar a presença dos grumos. Em seguida, o material foi encaminhado à estufa por 1 h, a fim de apresentar consistência para confecção dos nódulos.

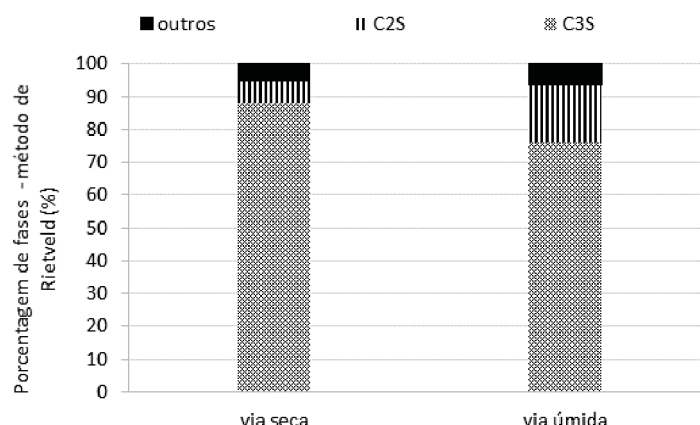
A via seca consistiu na colocação do material em um recipiente plástico, devidamente lacrado, e foi agitado com movimentos circulares por 5 minutos, sendo que a cada 1 minuto foram realizadas 4 batidas suaves do recipiente na bancada, a fim de promover a dispersão do material aderido nas laterais do recipiente. Em seguida foram adicionados 80 g de água destilada em 90 g de material particulado para a execução dos nódulos.

A quantidade de nódulos por queima foi de 28, sendo uma queima para via úmida e outra para via seca. Todas as amostras foram submetidas à descarbonatação por 2 horas com a temperatura de 950 °C, e mais 2 horas à 1600 °C, no forno da Labstore modelo EDG 10 P-5.

As amostras foram resfriadas com ar comprimido e armazenadas em um dessecador por 1 hora. Posteriormente, foram moídas em um almofariz e moldadas para o ensaio de caracterização por difração de raios X (DRX). No ensaio de caracterização foi realizada a quantificação das fases a partir do método de Rietveld.

Na Figura A1.1 encontram-se as porcentagens das fases calculadas pelo método Rietveld a partir do difratograma do ensaio DRX. O ensaio via úmida apresentou maior quantidade de C_2S (8,36%), assim como maior CaO (6,27%) e portlandita (0,4%), bem como por conseguinte menor fração de C_3S (76,03%). Por outro lado, o ensaio de homogeneização via seca apresentou maior quantidade de C_3S (86,33%) para o mesmo tempo de permanência no forno.

FIGURA A.1 – PORCENTAGENS DAS FASES CALCULADAS PELO MÉTODO RIETVELD A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DA DRX PARA HOMOGENEIZAÇÃO VIA SECA E VIA ÚMIDA.



FONTE: O Autor (2019).

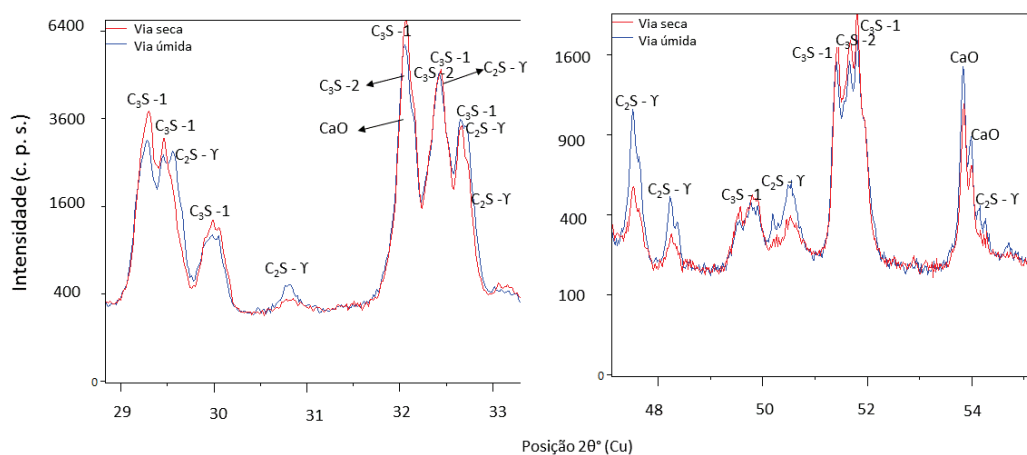
Na Figura A1.2 encontra-se o difratograma para as duas amostras obtido pelo ensaio de DRX (Difração de raios X). Apenas os ângulos de maior intensidade para o C₃S estão indicados, pois a temperatura e o tempo utilizados na sinterização tinham como objetivo produzir a fase C₃S. A curva vermelha representa a homogeneização via seca e a curva azul via úmida.

Foram obtidos dois polimorfos para 100% do C₃S, ambas de estrutura monoclinica β, com 69,25%, conforme Mumme et al. (1995), e 30,75%, por de La Torre (2002), para a mistura via seca, bem como 67,33% e 32,66% para via úmida, respectivamente, para via úmida.

Na Figura A1.3 apresenta-se o difratograma para o intervalo angular de 10° a 70° dos dois processos de homogeneização, com os principais picos identificados. O C₃S_1 refere-se à referência Mumme (1995) e o C₃S_2 ao de La Torre (2002). Para o C₂S apenas o polimorfo C₂S_Y (sistema cristalino ortorrômbico) foi verificado. As amostras apresentaram também teores elevados de CaO e o Ca(OH)₂.

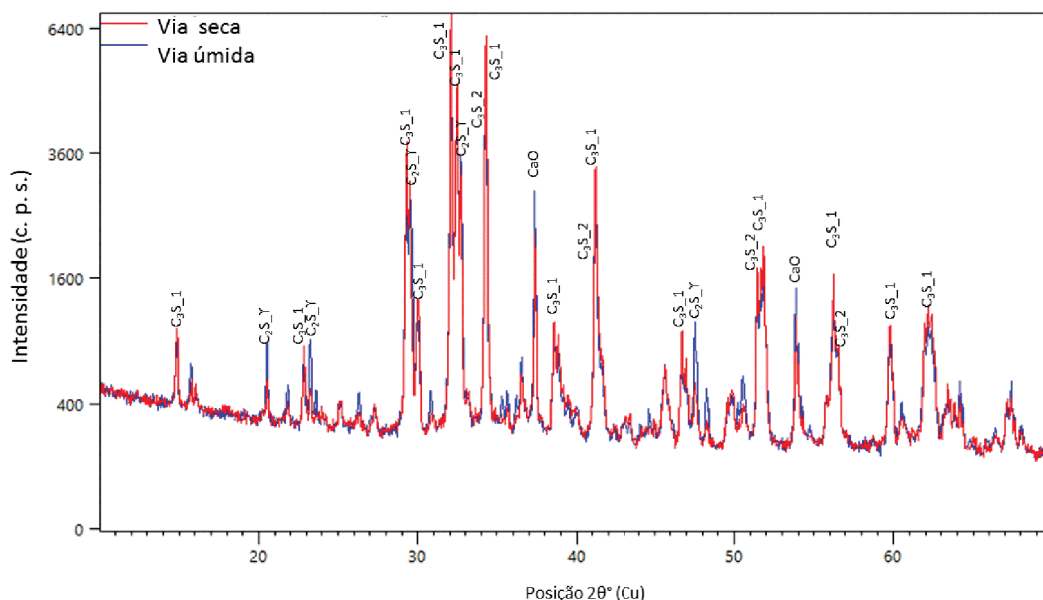
Ao comparar as duas curvas (Figura A1.3), as maiores diferenças encontradas são para as fases C₃S e C₂S. Os teores de portlandita obtidos foram inferiores à 0,5%. Assim sendo, os picos para essa fase não apresentaram grandes intensidades.

FIGURA A.2 – DIFRATOGRAMA DA DRX DOS MATERIAIS OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE HOMOGENEIZAÇÃO: VIA SECA (CURVA VERMELHA) E VIA ÚMIDA (CURVA AZUL).



FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.3 – DIFRATOGRAMA DA DRX COM VARREDURA ANGULAR DE 10° A 70° PARA OS MATERIAIS OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE HOMOGENEIZAÇÃO: VIA SECA (CURVA VERMELHA) E VIA ÚMIDA (CURVA AZUL).



FONTE: O Autor (2019).

Os erros de refinamento pelo método Rietveld foram inferiores ao erro máximo indicado pelo próprio método, variando entre 3,85 e 5,93 (GOF). Foi ainda utilizado o tratamento estatístico Teste t-Student para avaliar se os métodos de homogeneização (via úmida ou a seco) influenciaram nas fases obtidas após a queima. Na Tabela A.1, encontra-se o resultado estatístico para os dois métodos de homogeneização do material particulado utilizado na confecção dos nódulos. Foram empregados os valores médios de três

determinações do total de C_3S (somando os polimorfos) para cada homogeneização: H1 – via seca, H2 – via úmida, e a hipótese nula considerou que não haveria diferença entre os métodos.

TABELA A.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO POR TESTE – T DE STUDENT: H1 – VIA SECA, H2 – VIA ÚMIDA.

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	H1	H2
Média	88,23	76,03
Variância	0,02	0,05
Observações	3,00	3,00
Variância agrupada	0,04	
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	4,00	
Stat t	76,32	
	8,83E-	
P(T<=t) uni-caudal	08	
t crítico uni-caudal	2,13	
	1,77E-	
P(T<=t) bi-caudal	07	
t crítico bi-caudal	2,78	

FONTE: O Autor (2019).

A análise estatística indica que a hipótese de igualdade entre as homogeneizações é nula, tendo em vista que o t calculado (76,31) é superior aos t crítico uni-caudal e bi-caudal, para um fator de confiança de 5% e 1% de probabilidade ($\alpha = 0,05$ e $\alpha = 0,01$). Dessa forma, o processo de homogeneização influenciou na quantidade de C_3S , cujo sistema de homogeneização via seca apresentou-se mais eficiente do que o de via úmida, nas condições utilizadas nesses experimentos.

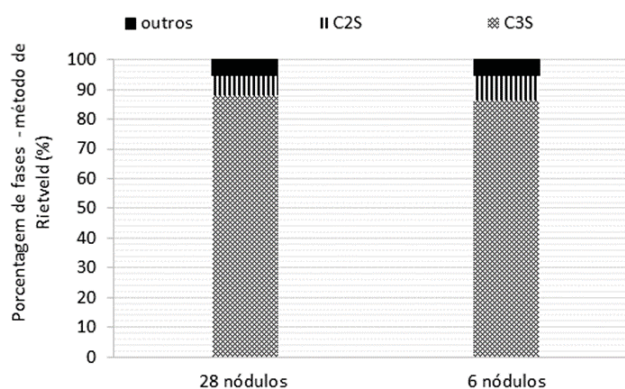
É relevante ressaltar que esse processo de síntese ainda não foi o processo final adotado no presente trabalho, devido ao elevado teor de CaO e C_2S ainda presentes na amostra de C_3S . Ainda assim, foi possível determinar o método de mistura para homogeneização das matérias primas e elaboração das 4 fases principais do clínquer, sendo este o procedimento utilizado nas sequências dos testes.

B) NÚMERO DE NÓDULOS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO C_3S : 6 E 28

Este estudo apresentou-se relevante visto que a quantidade de amostra obtida por cada sinterização é muito pequena, para 90 g de material pesado após a queima tem-se aproximadamente 50 g. Dessa forma, quanto maior a quantidade de material por queima pode-se otimizar o processo. Porém, a premissa foi de que: a característica dos materiais obtidos no processo de síntese para 28 nódulos deveria ser semelhante ao obtido com 6 nódulos. Assim, o estudo das quantidades de nódulos por queima foi realizado a fim de avaliar sua influência na formação do C_3S .

Foram testados 6 e 28 nódulos elaborados a partir de uma mistura homogeneizada via seca (conforme item A deste Apêndice). Os nódulos foram submetidos a 950 °C por 2 h e a temperatura de queima foi de 1600 °C, por mais 2 h. Os resultados do DRX em porcentagem das fases (C_2S , C_3S , CaO e $Ca(OH)_2$) são apresentados na Figura A1.4 e foram calculados pelo método de Rietveld.

FIGURA A.4 – PORCENTAGENS DAS FASES CALCULADAS PELO MÉTODO RIETVELD A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DA DRX PARA 28 NÓDULOS E 6 NÓDULOS.

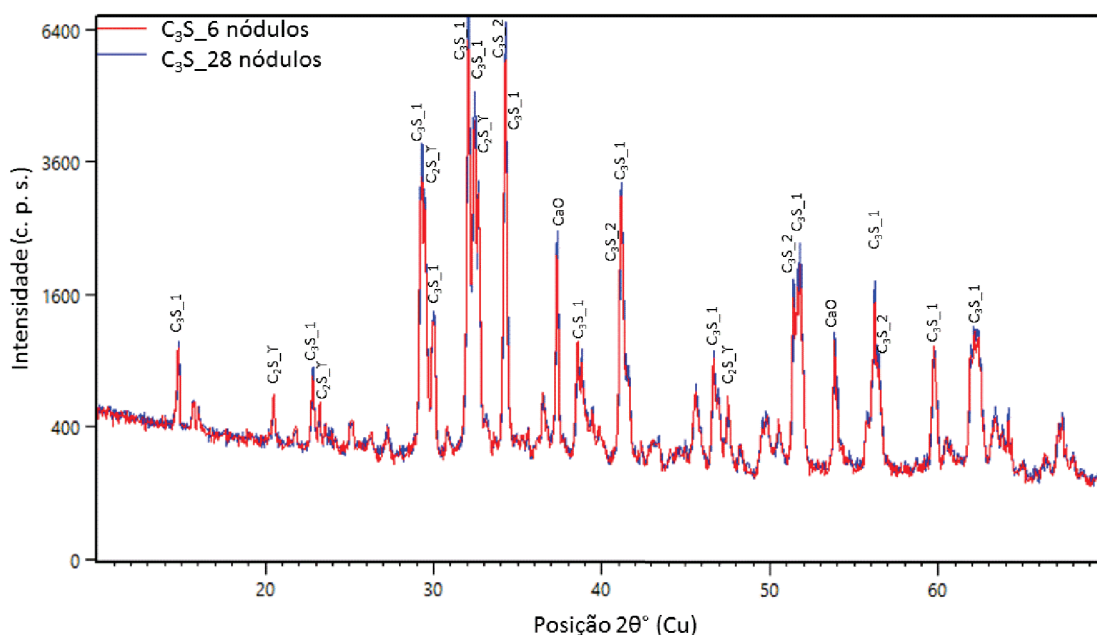


FONTE: O Autor (2019).

A maior quantidade de nódulos acarretou em maior formação de C_3S e, por conseguinte, menor formação de C_2S durante a queima. Para ambas as duas amostras a quantidade de CaO e $Ca(OH)_2$ permaneceu constante. Ao analisar o difratograma, na Figura A1.5, percebe-se que os perfis são muito semelhantes,

com pequenas diferenças para os picos de C_3S , sendo mais intensos para a amostra com 28 nódulos.

FIGURA A.5 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X COM VARREDURA ANGULAR DE 10° A 70° PARA A DISTINTAS QUANTIDADES DE NÓDULOS NA SINTERIZAÇÃO: 6 NÓDULOS (LINHA VERMELHA) E 28 NÓDULOS (LINHA AZUL).



FONTE: O Autor (2019).

O tratamento estatístico também foi utilizado para verificar se as quantidades de nódulos na queima eram relevantes. Na Tabela A1. 2 encontra-se o resultado estatístico por Teste t-Student para 3 repetições de quantificação do C_3S nas sinterizações com 28 nódulos e 6 nódulos por DRX calculado pelo método de Rietveld. O maior erro GOF obtido pelo tratamento dos dados foi de 4,93%.

O resultado estatístico indicou que a hipótese de igualdade entre as quantidades de nódulos na queima é nula, pois o t calculado de 9,63 é superior aos t crítico uni-caudal e bi-caudal, para um fator de confiança de 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Dessa forma, a quantidade de nódulos por sinterização influenciou no resultado de C_3S obtido na síntese, sendo a maior quantidade de nódulos mais significativa para a produção do C_3S .

A partir dos resultados obtidos nesta etapa foi escolhido trabalhar com 28 nódulos nos estudos subsequentes de sinterização. Outras quantidades serão

testadas quando o processo de síntese estiver totalmente definido para cada fase.

TABELA A.2 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO POR TESTE – T DE STUDENT: H1 – VIA SECA, H2 – VIA ÚMIDA.

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes		
	<i>28 bolinhas</i>	<i>6 bolinhas</i>
Média	88,23	86,33
Variância	0,02	0,09
Observações	3,00	3,00
Variância agrupada	0,06	
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	4,00	
Stat t	9,63	
P(T<=t) uni-caudal	3,24E-04	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	6,49E-04	
t crítico bi-caudal	2,78	
FONTE: O Autor (2019).		

FONTE: O Autor (2019).

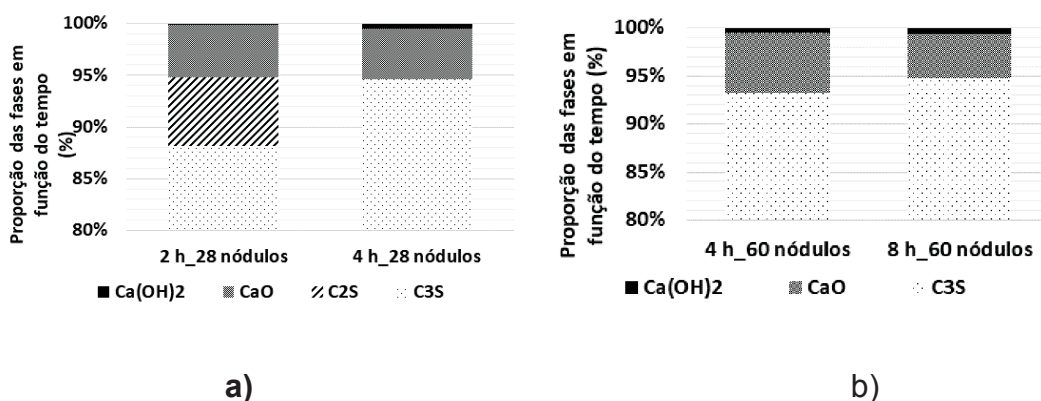
C) INFLUÊNCIA DO TEMPO DE QUEIMA E QUANTIDADE DE NÓDULOS NA FORMAÇÃO DO C₃S PARA A TEMPERATURA DE 1600 °C

A influência do tempo foi estudada a fim de obter menor quantidade de CaO, maior formação de C₃S e o mínimo de C₂S, assim tornando a fase C₃S a mais pura possível. Dessa forma, foram avaliados os tempos de sinterização de 2 e 4 h para 28 nódulos, 4 e 8 h para 60 nódulos. As amostras foram misturadas conforme APÊNDICE 1 - A.

Na Figura A1.6 são apresentadas as porcentagens por fase obtidas na síntese. Em relação à análise do tempo de queima para as amostras com 28 nódulos (Fig. A1.6) o melhor resultado foi para o tempo de 4 h. Este tempo foi capaz de eliminar o C₂S e de reduzir o CaO de 5,1 para 4,9%.

Também foi estudado o emprego de 60 nódulos a fim de aumentar a quantidade de material por batelada. Observa-se que o tempo de 4 h apresentou 6,3% de CaO remanescente enquanto as amostras submetidas a 8 h de sinterização apresentaram 4,6% de CaO.

FIGURA A.6 – EFEITO NA PORCENTAGEM DE FASES FORMADAS NAS AMOSTRAS PARA OS TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO DE: A) 2 E 4 H COM 28 NÓDULOS; B) 4 E 8 H COM 60 NÓDULOS. TEMPERATURA DE 1600 °C E 2 HORAS DE DESCARBONATAÇÃO A 950°C. OS RESULTADOS FORAM OBTIDOS POR DXR E QUANTIFICADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.



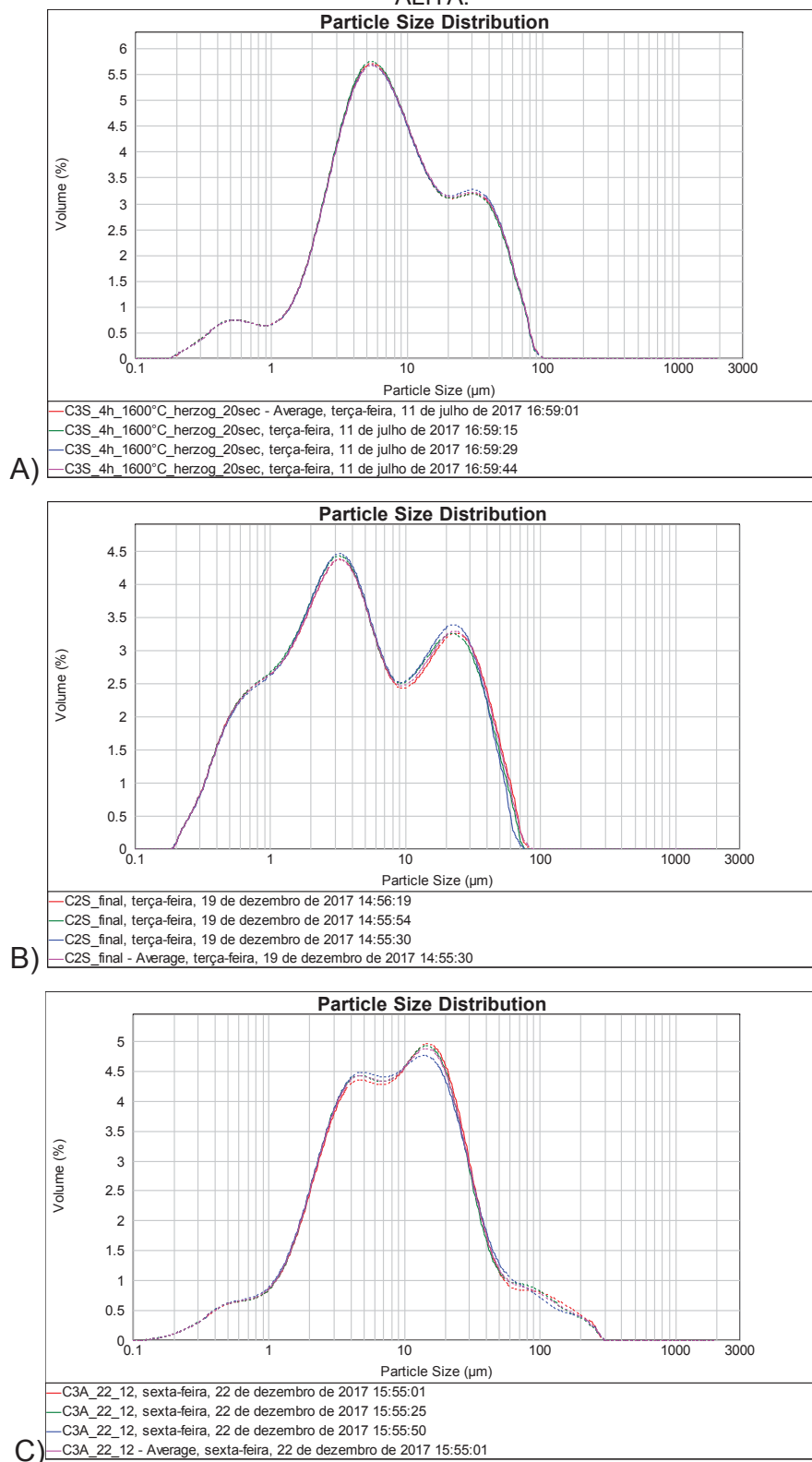
FONTE: O Autor (2019).

Nesses 4 sistemas apenas a amostra com 2 h de queima foi totalmente descartada a priori, devido ao teor ainda presente de C₂S. Como critério de escolha de síntese é adequado adotar a amostra que apresenta a menor

quantidade de CaO remanescente. Assim, é possível trabalhar com dois processos de queimas: 28 nódulos com tempo de sinterização de 4 horas e 60 nódulos com 8 horas de queima.

**APÊNDICE 2 - RESULTADOS DAS DISTRIBUIÇÕES
GRANULOMÉTRICAS POR GRANULOMETRO A LASER PARA AS FASES
C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, ALITA E GIPSITA**

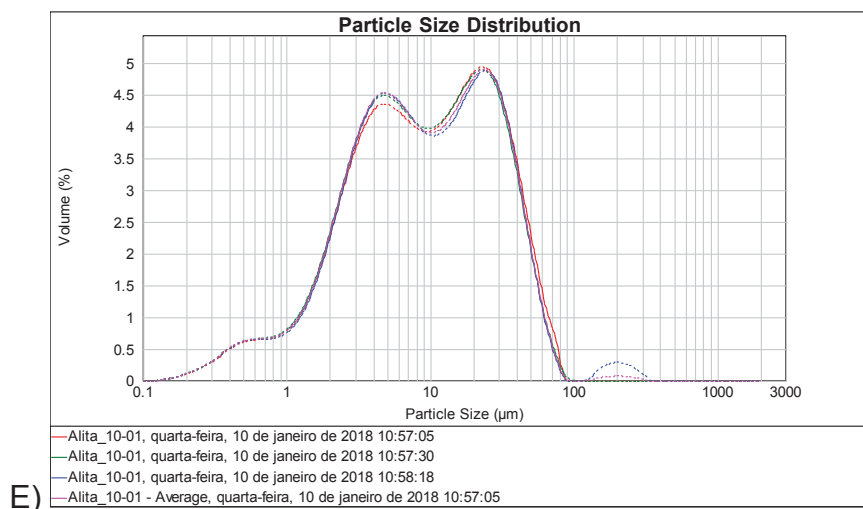
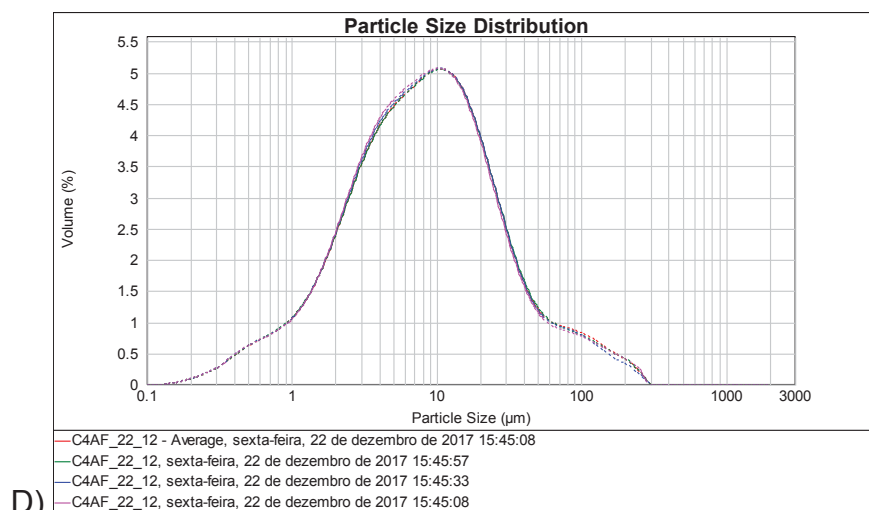
FIGURA A.7 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DAS FASES DO CLÍNQUER: A) C₃S; B) C₂S; C) C₃A; D) C₄AF; E) ALITA.



(continua)

FIGURA A.7 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DAS FASES DO CLÍNQUER: A) C_3S ; B) C_2S ; C) C_3A ; D) C_4AF ; E) ALITA.

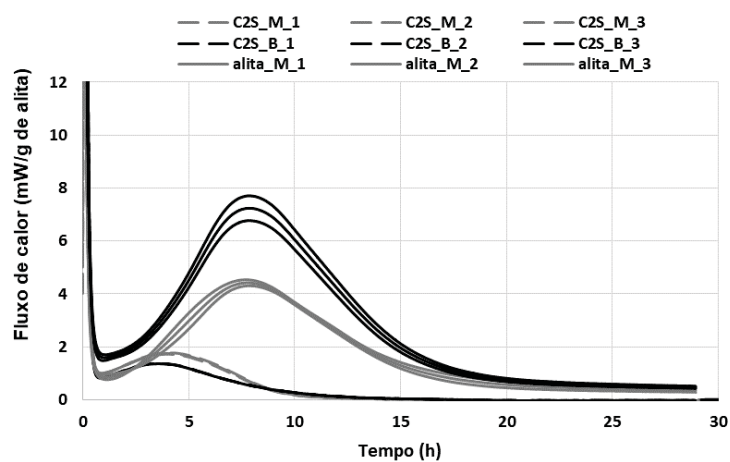
(Continuação)



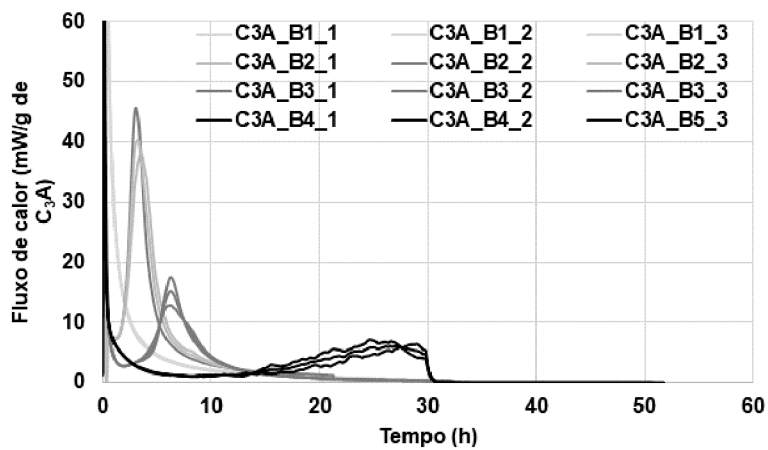
FONTE: O Autor (2019).

**APÊNDICE 3 - RESULTADOS DE FLUXO DE CALOR POR
CALORÍMETRO ISOTÉRMICO - SISTEMAS MONOFÁSICOS, BIFÁSICOS,
TRIFÁSICOS E POLIFÁSICOS**

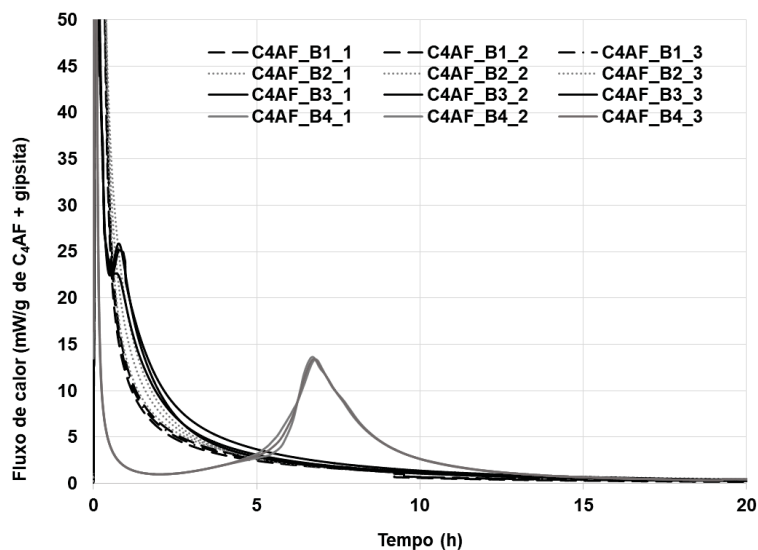
FIGURA A.8 - RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETRO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA MONOFÁSICO E BIFÁSICAS: A) ALITA_M, ALITA_B, C₂S_M E C₂S_B; B) C3A_B DE 1 A 4; D) C4AF_B DE 1 A 4



A)



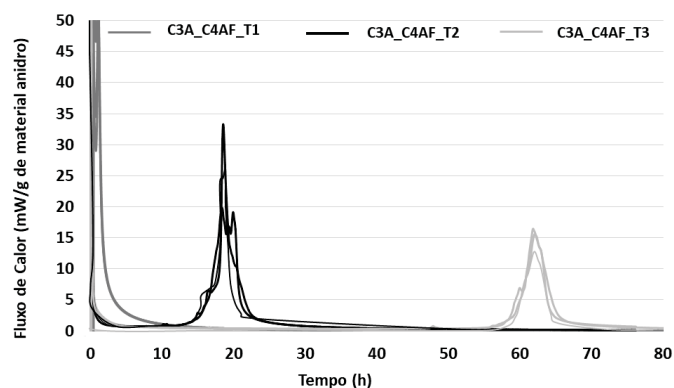
B)



C)

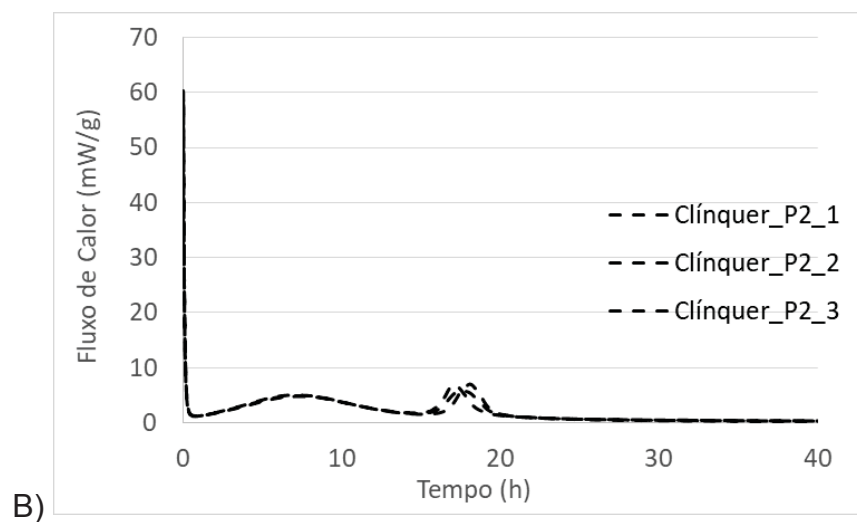
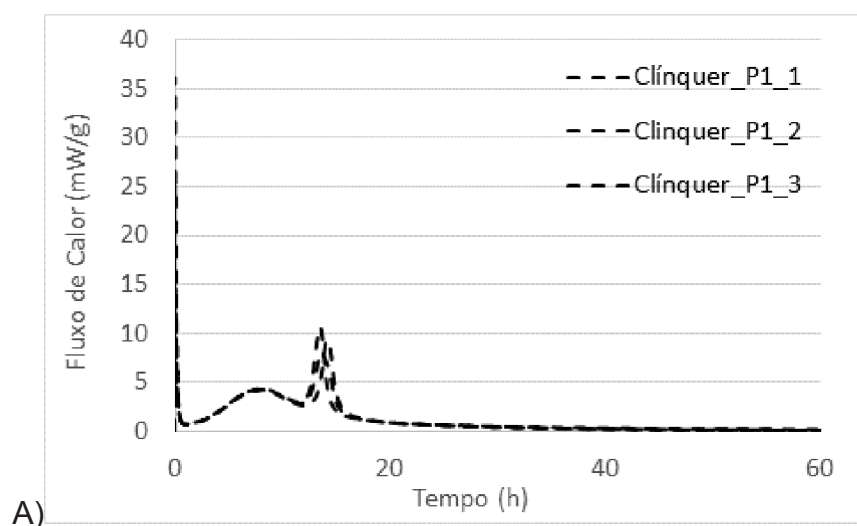
FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.9 - RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO



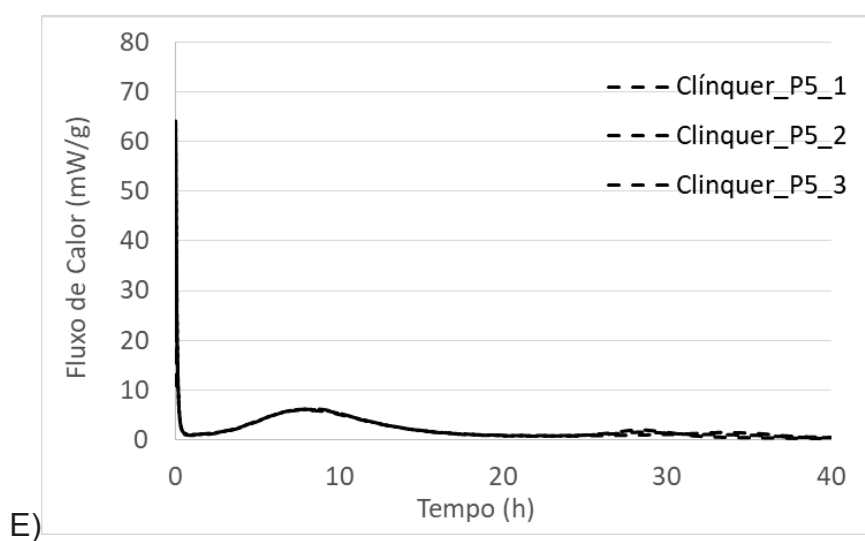
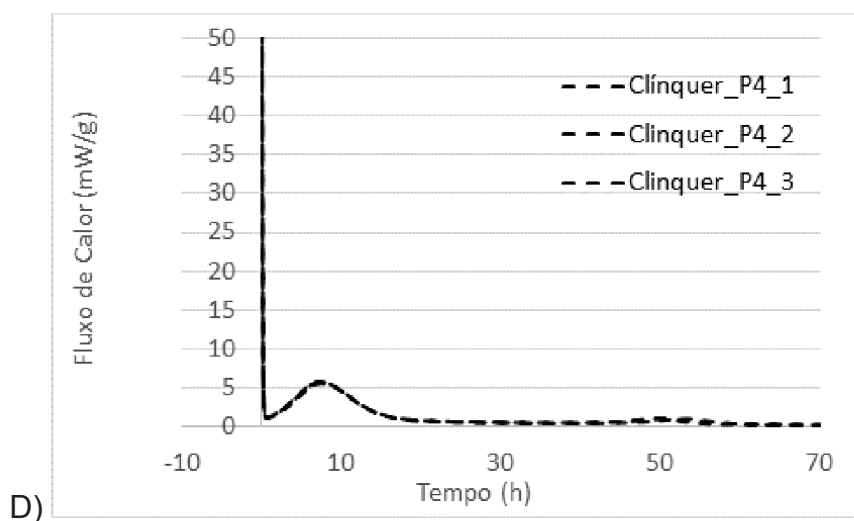
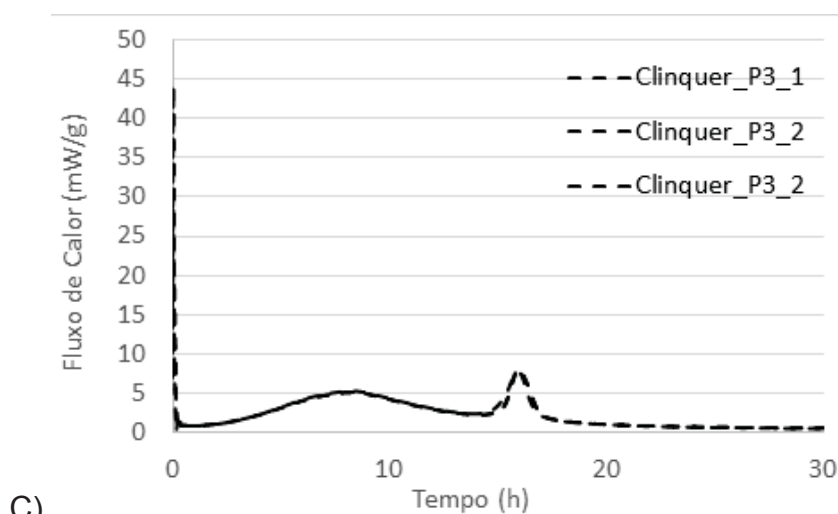
FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.10 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA POLIFÁSICO: A) CÍNQUER_P1 ; B) CÍNQUER_P2; C)CÍNQUER_P3; D) CÍNQUER_P4; E) CÍNQUER_P5



(continua)

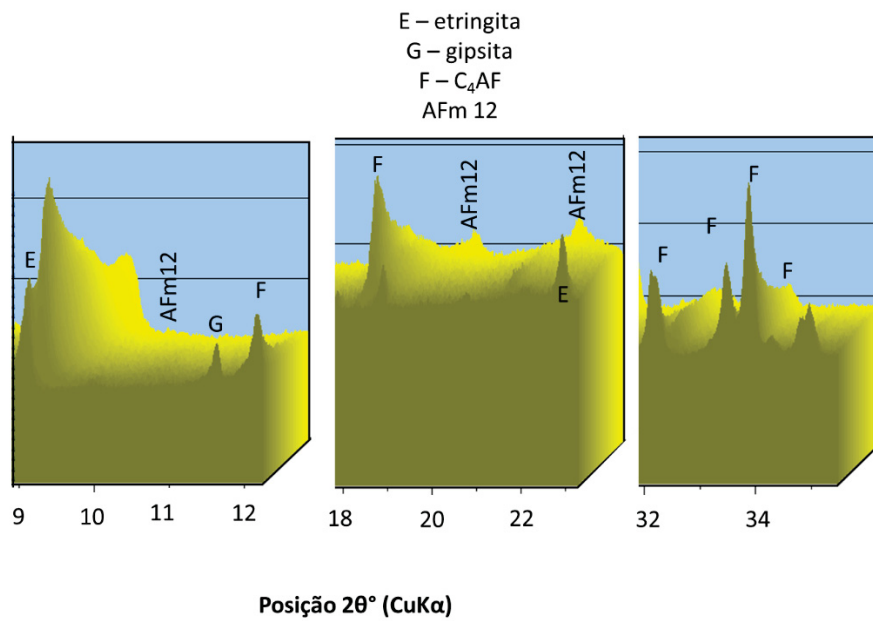
FIGURA A.10 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA POLIFÁSICO: A) CÍNQUER_P1 ; B) CÍNQUER_P2; C)CÍNQUER_P3; D) CÍNQUER_P4; E) CÍNQUER_P5 (continuação)



FONTE: O Autor (2019).

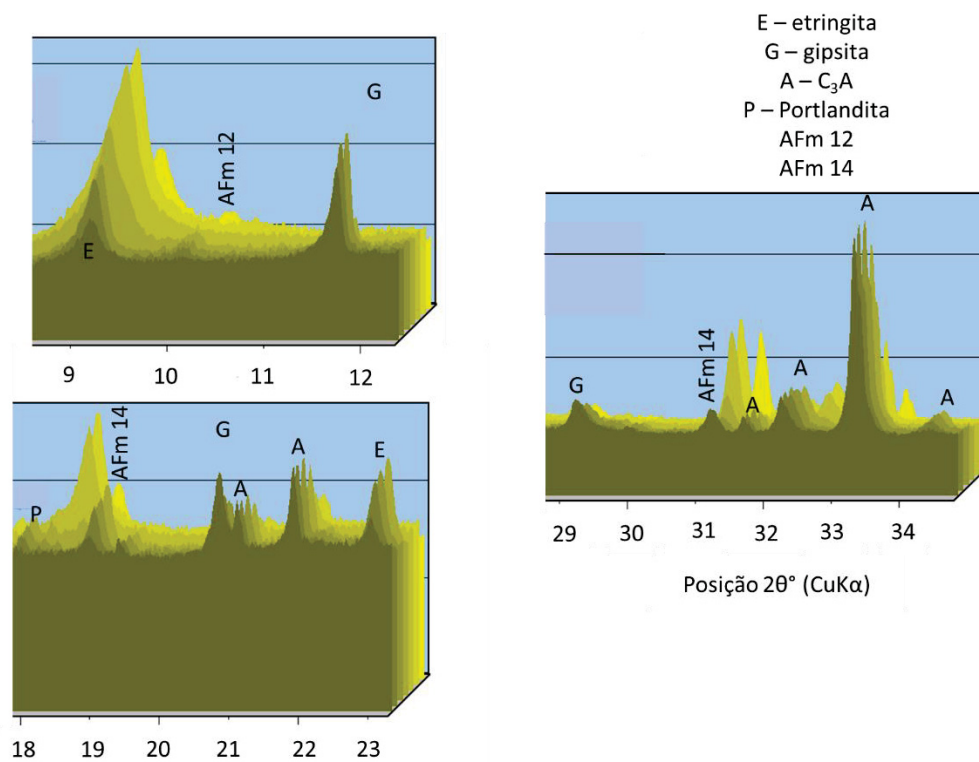
**APÊNDICE 4 - RESULTADOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X NO
ESTADO FRESCO - SISTEMAS MONOFÁSICOS, BIFÁSICOS E
TRIFÁSICO**

FIGURA A.11 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₄AF_B3



FONTE: O Autor (2019).

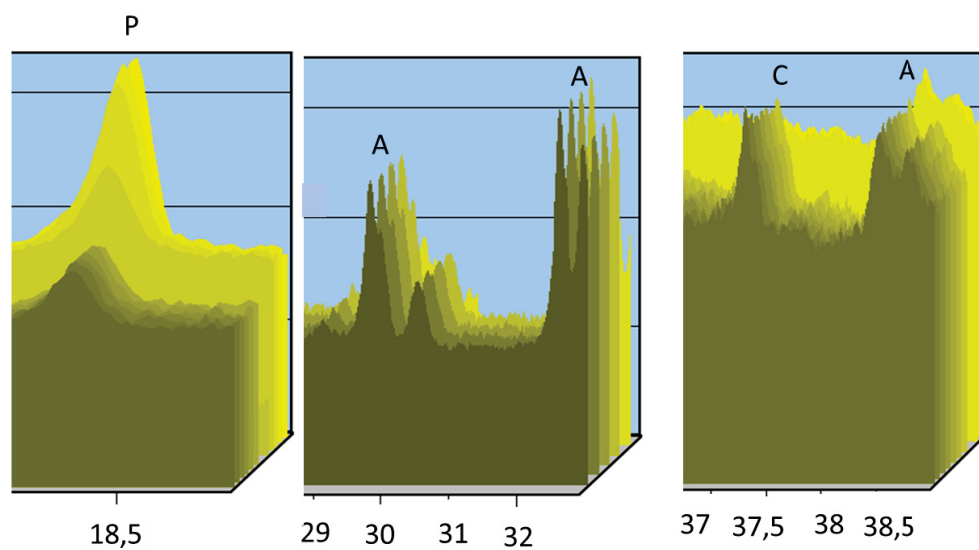
FIGURA A.12 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₃A_B3



FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.13 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₃S_M

A – alita C – CaO P – Portlandita

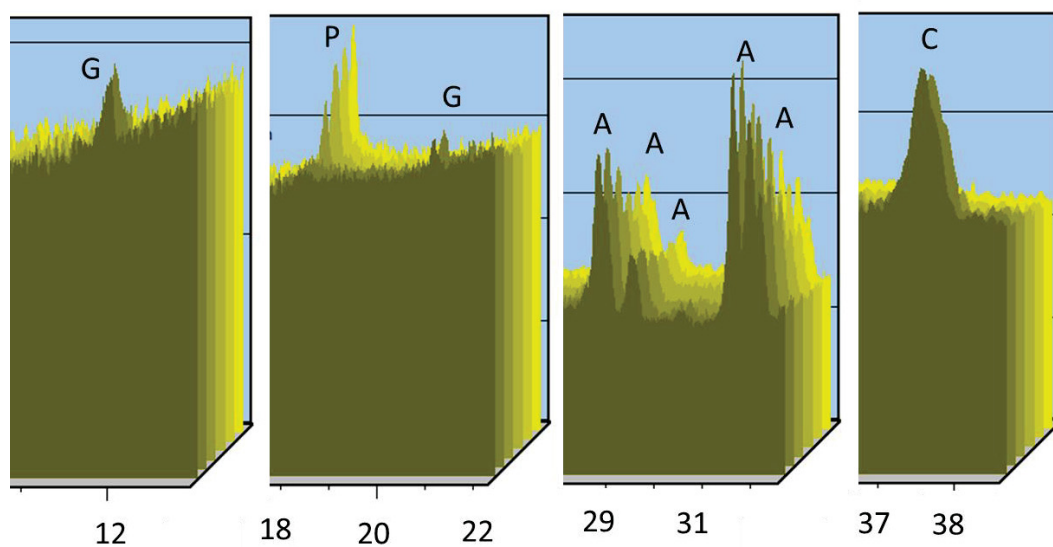


Posição 2θ° (CuKα)

FONTE: O Autor (2019).

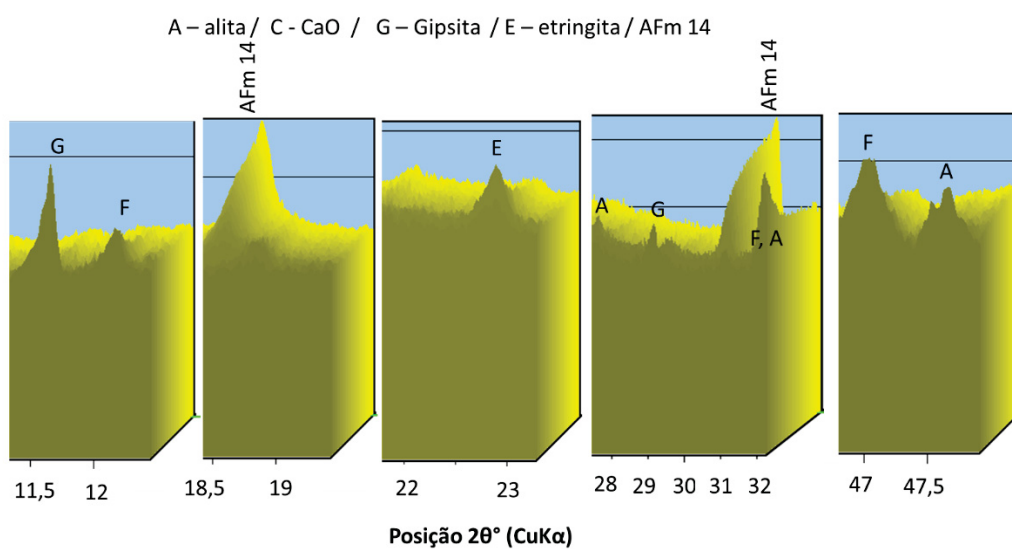
FIGURA A.14 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₃S_B

A - alita C - CaO P - Portlandita G - Gipsita



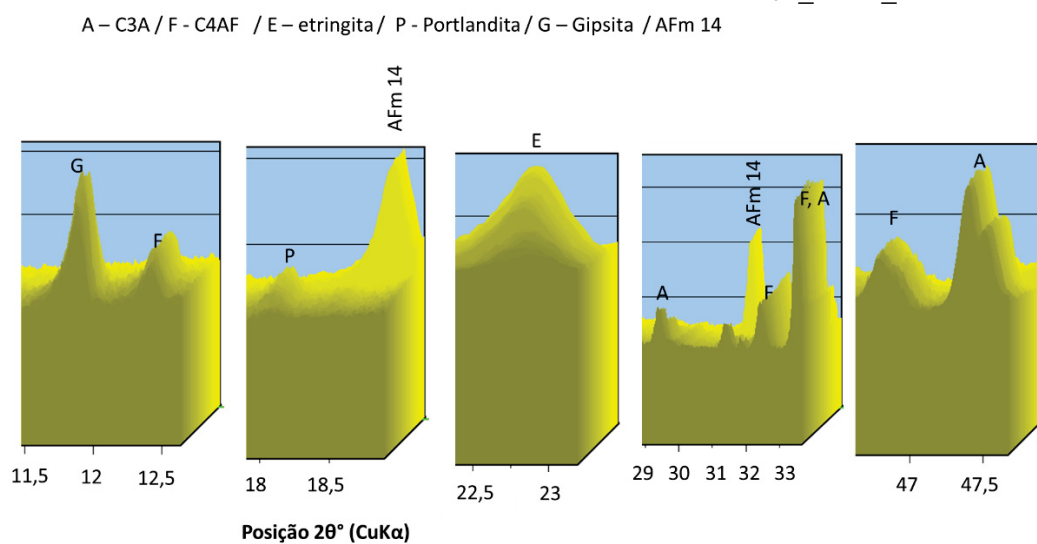
FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.15 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₃A_C4AF_T1



FONTE: O Autor (2019).

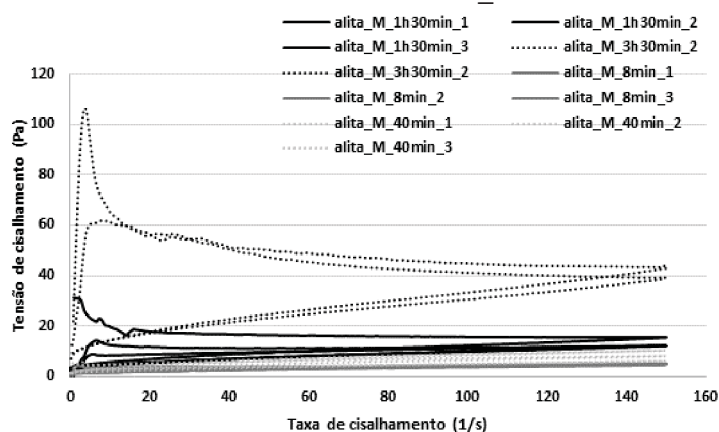
FIGURA A.16 - RESULTADOS DO DRX DA PASTA C₃A_C4AF_T3



FONTE: O Autor (2019).

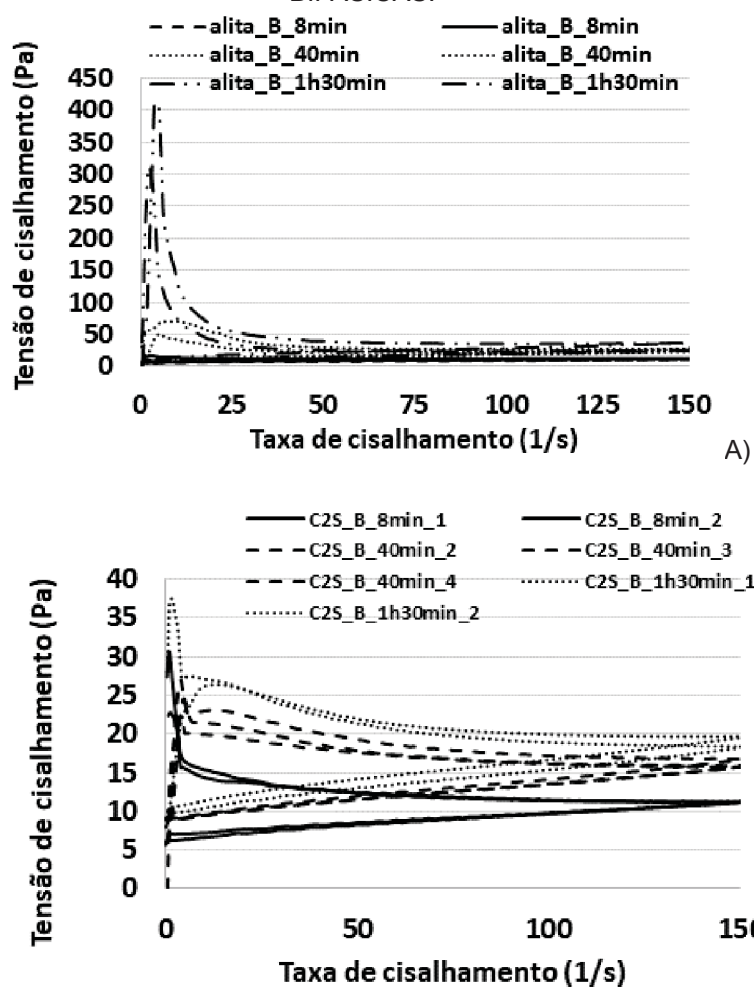
**APÊNDICE 5 - RESULTADOS DE REOLOGIA PARA AS
REPETIÇÕES DOS EXPERIMENTOS DE FLUXO CISALHANTE**

FIGURA A.17 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DAS CURVAS DE FLUXO PARA AMOSTRA MONOFÁSICA ALITA_M.



FONTE: O Autor (2019).

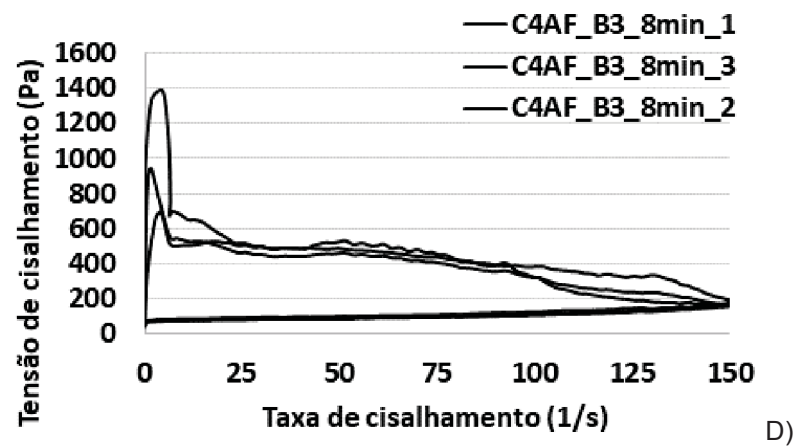
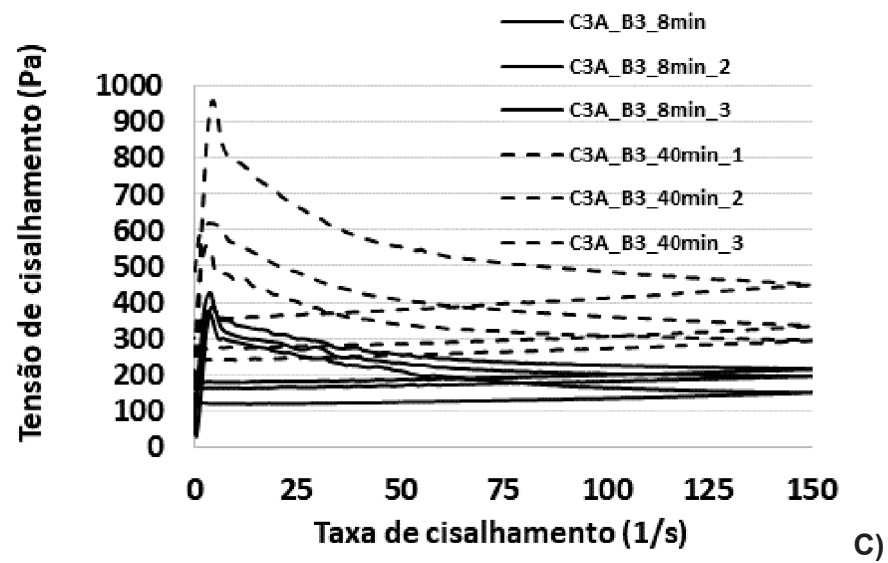
FIGURA A.18 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DAS CURVAS DE FLUXO DAS AMOSTRAS BIFÁSICAS.



(continua)

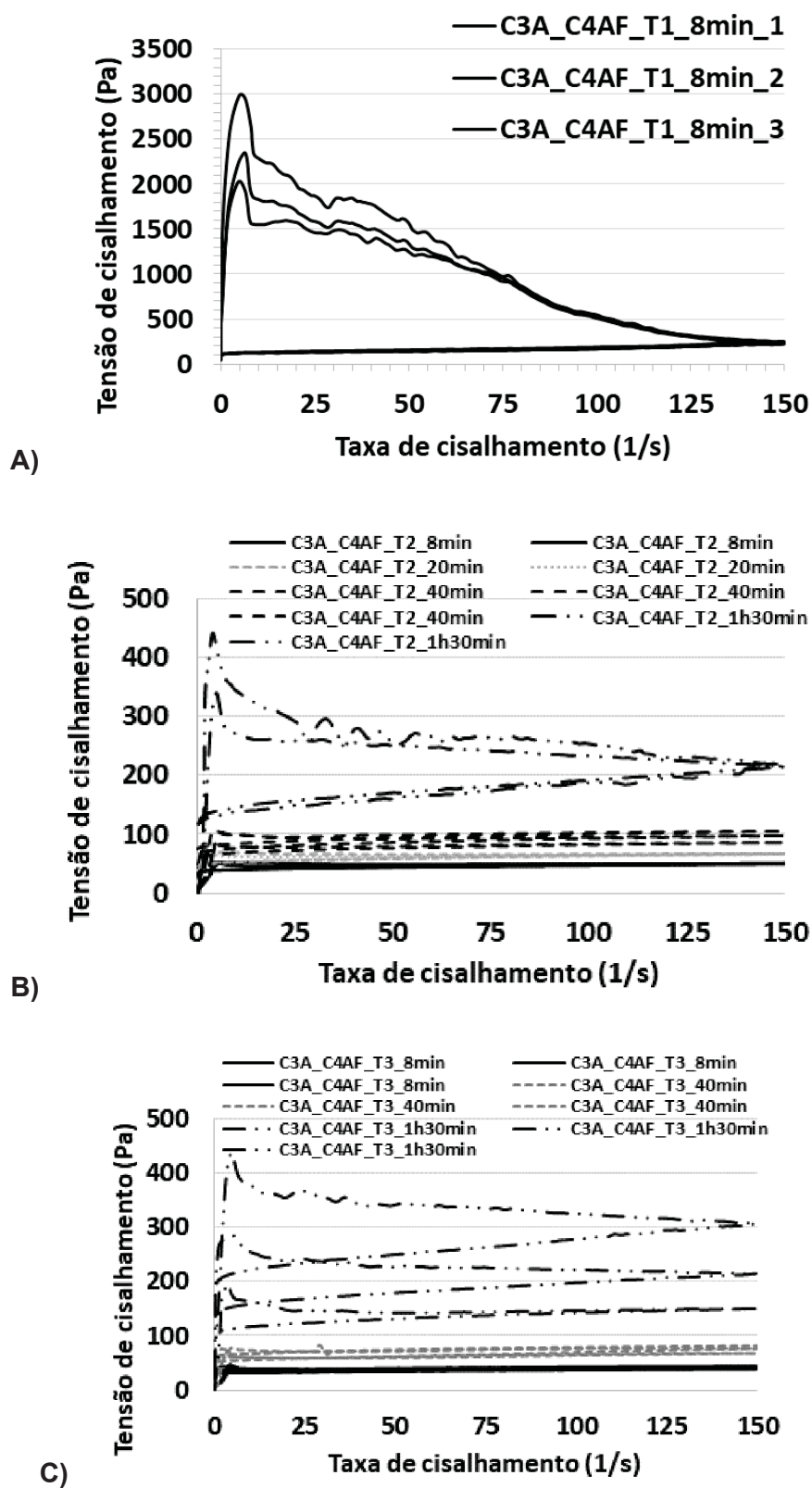
FIGURA A.18 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DAS CURVAS DE FLUXO DAS AMOSTRAS BIFASICAS.

(continuação)



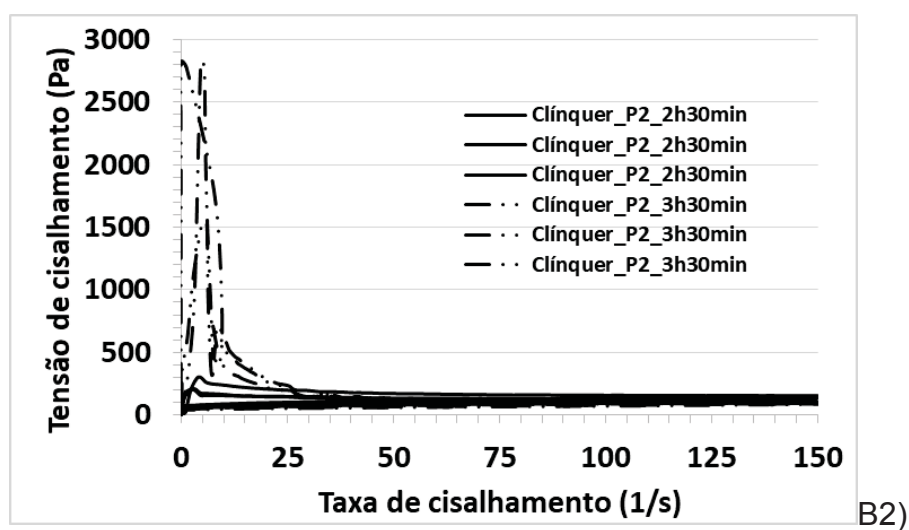
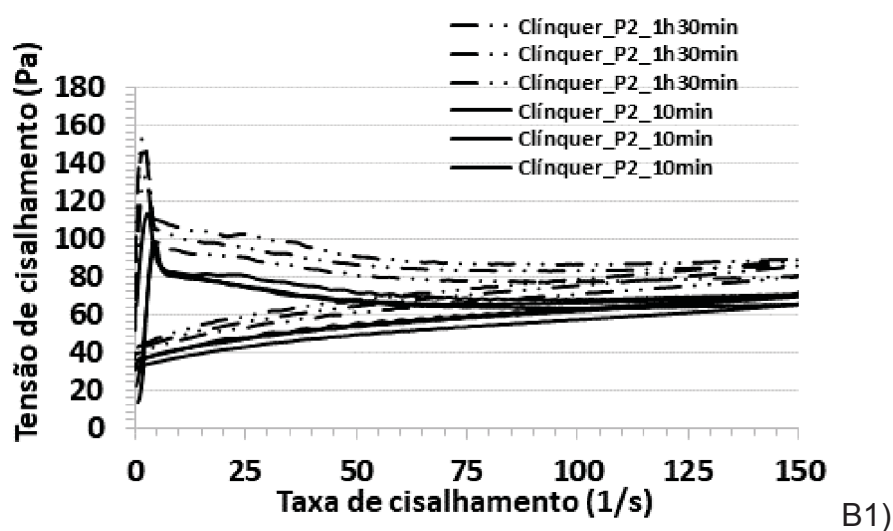
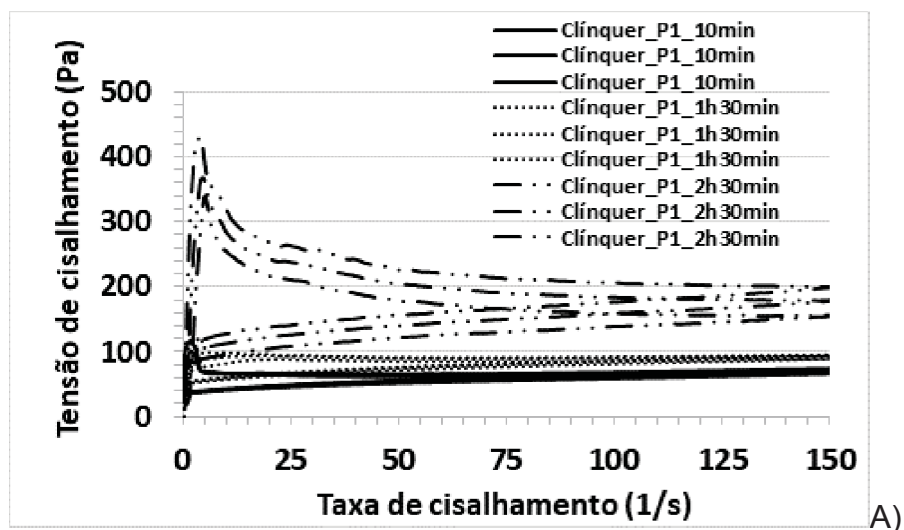
FONTE: O Autor (2019).

FIGURA A.19 RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO.



FONTE: O Autor (2019).

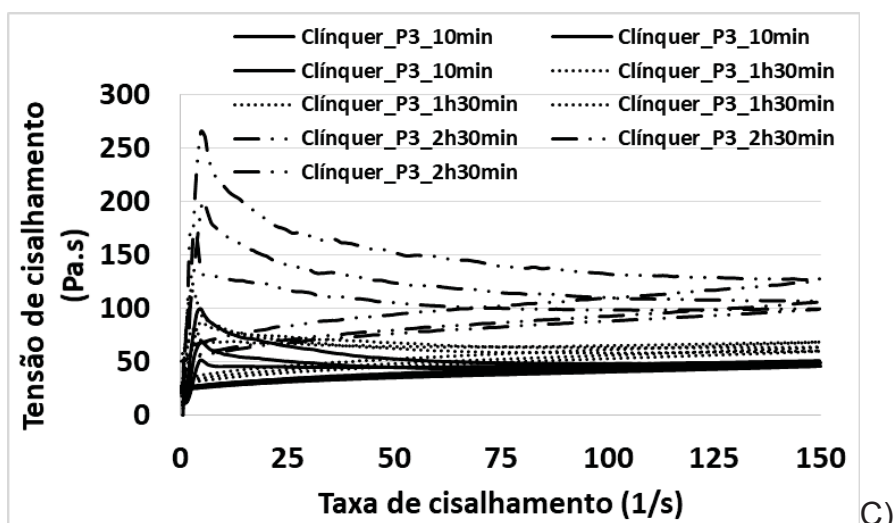
FIGURA A.20 - RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO: A) CLÍNQUER_P1; B) E B2) CLÍNQUER_2; C); CLÍNQUER_P3; D1 E D2); CLÍNQUER_P4 E) CLÍNQUER_P5.



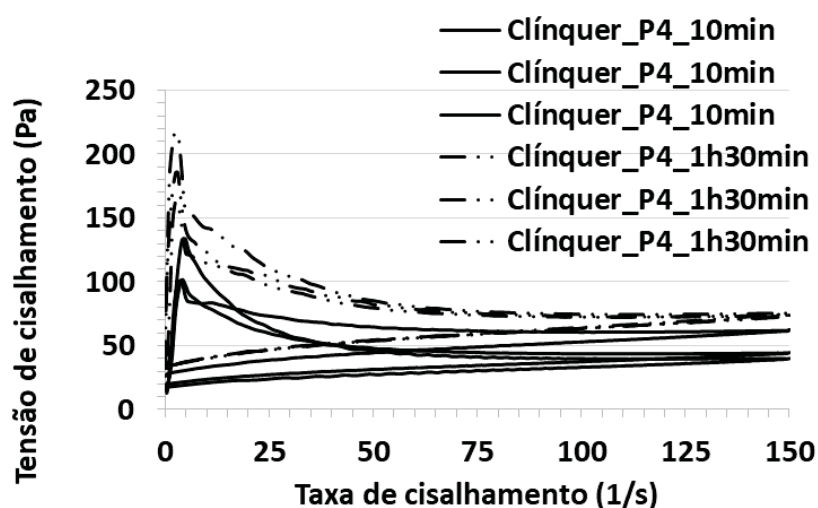
(continua)

FIGURA A.20 - RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO: A) CLÍNQUER_P1; B) E B2) CLÍNQUER_2; C); CLÍNQUER_P3; D1 E D2); CLÍNQUER_P4 E) CLÍNQUER_P5.

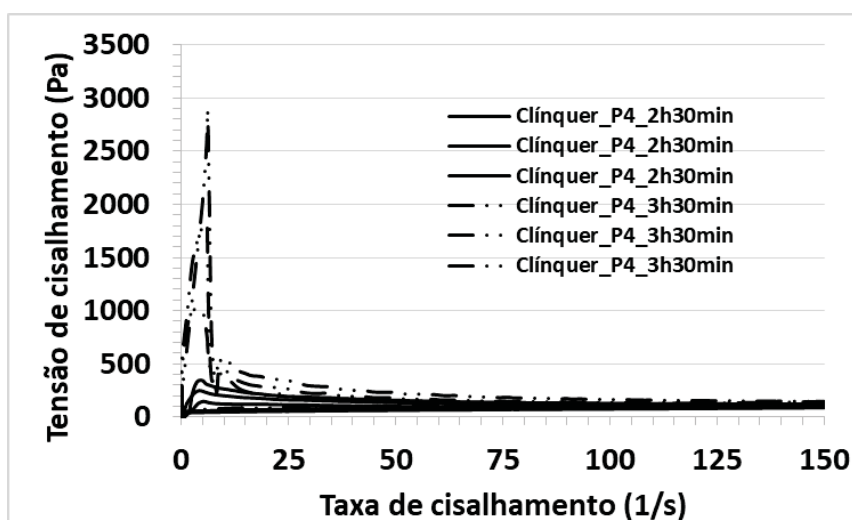
(continuação)



C)



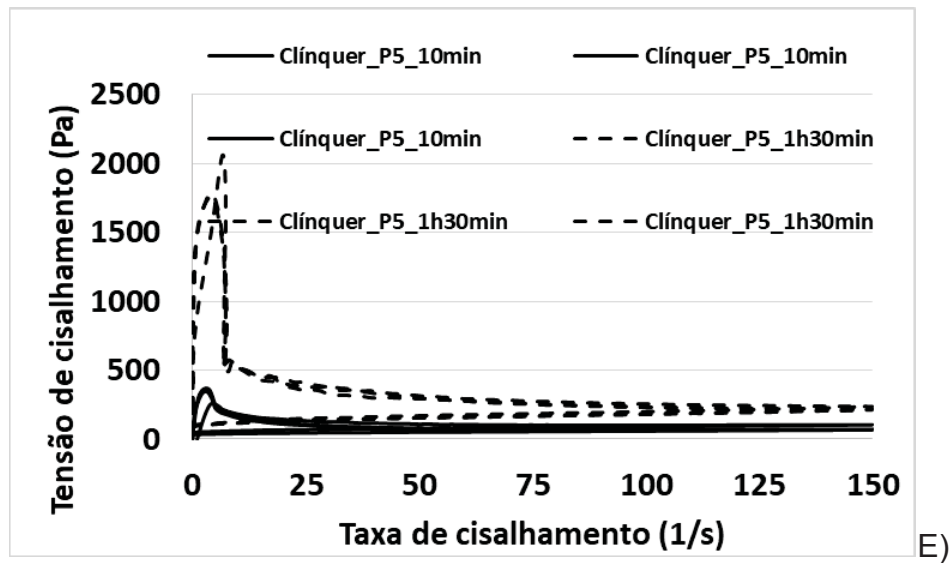
D1)



D2)

(continua)

FIGURA A.20 - RESULTADOS DAS REPETIÇÕES DE FLUXO DE CALOR POR CALORIMETREO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO: A) CLÍNQUER_P1; B) E B2) CLÍNQUER_2; C); CLÍNQUER_P3; D1 E D2); CLÍNQUER_P4 E) CLÍNQUER_P5.
(continuação)



FONTE: O Autor (2019).

**APÊNDICE 6 - MÉTODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÕES
PARA OS ENSAIOS DE PH, CONDUTIVIDADE E POTENCIA ZETA**

Métodologia: pH, condutividade e potencial Zeta

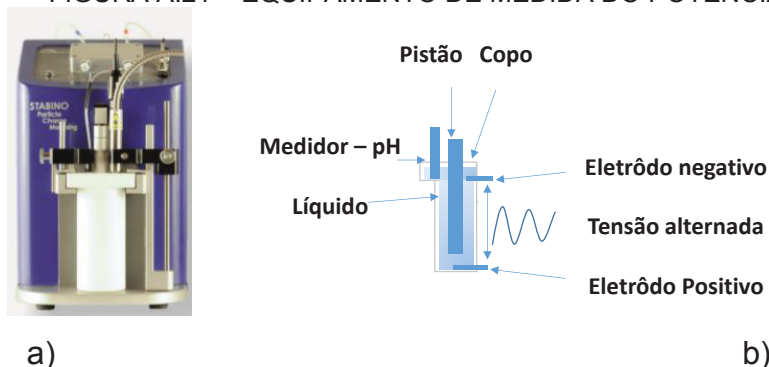
O pH, a condutividade e o potencial Zeta foram medidos no período de 2 horas, com intuito de agregar informações nas análises dos resultados de hidratação, assim como no comportamento reológico.

O equipamento utilizado foi o Particle Metrix, modelo Stabino, Figura A.21, que possui dois eletrodos. A partir da agitação da suspensão mede-se a carga na superfície das partículas por tensão alternada, sendo um eletrodo positivo e outro negativo. O equipamento possibilita adicionar na amostra mais um componente de medida para obter o pH.

O líquido de dispersão utilizado foi água ultrapura em sistema de elevada diluição dos sólidos, a relação em gramas foi de 100/1 (água ultrapura/sólidos). A mistura foi realizada em um recipiente plástico com agitação manual de uma espátula e, posteriormente, adicionadas no copo do equipamento, o início do ensaio foi de aproximadamente 3 minutos após o contato da água com as partículas. As amostras permaneceram no copo (recipiente de análise) por 2 horas sob vibração do pistão cilíndrico, sendo a espessura livre entre copo e pistão de 400 μm . O intervalo entre cada medida foi de 7,77 segundos.

De modo geral foram realizadas três repetições para cada composição no experimento do potencial Zeta. Algumas amostras, contudo, apresentaram dispersão entre as réplicas, nestes casos foi aumentado o número de análises.

FIGURA A.21 – EQUIPAMENTO DE MEDIDA DO POTENCIAL ZETA.



Descrição das imagens: a) Stabino (Fonte: Colloid Metrix). b) desenho esquemático do equipamento (Fonte: O autor, 2018). Os experimentos foram realizados no laboratório de BioPol do departamento de Química na UFPR.

FONTE: O Autor (2019).

Resultados e Discussões

Foram medidas a condutividade das amostras, bem como o pH. Na Figura A.22 (a), estão apresentados os resultados de condutividade para as amostras trifásicas, monofásicas, bifásicas e gipsita. O experimento foi executado por um período de leitura contínua de até 2 h e 30 min, sendo apresentado os resultados em até 2 h para que todas as amostras apresentassem a mesma quantidade de leituras. As variações entre as repetições para esse teste foram muito pequenas. O mesmo foi verificado para o resultado de pH (Fig. A.22 - b) que não apresentou variação em função do tempo, sendo apresentado a média do pH para todas as amostras analisadas.

Minard et al. (2007) conseguiu correlacionar os resultados de condutividade com os estágios de hidratação por calorimetria. Os experimentos foram realizados em solução saturada de hidróxido de cálcio e teve duração superior à 8 h, ocorrendo variação da condutividade a partir de 3 horas de teste. O tempo do experimento realizado no presente trabalho teve duração de 2 h.

O resultado constante da condutividade (Fig. A.22 – a), para este período, pode ser aceito para as amostras que apresentaram o estágio de indução, as quais foram: alita_M, alita_B, C₂S_M, C₂S_B, C₃A_B3, C₃A_C₄AF_T2 e C₃A_C₄AF_T3. Por outro lado, as amostras C₃A_C₄AF_T1 (verde escuro) e C₄AF_B3 (amarelo), neste período de análise, apresentaram elevado fluxo de calor devido as reações de aceleração. Desta forma, conclui-se que o experimento não foi capaz de avaliar quaisquer alterações da cinética de hidratação no período analisado. Isto poderia ser atribuído à baixa concentração de sólidos (a/s = 100), contudo a relação de a/s igual a 10 também foi testada e não apresentaram variação da condutividade. Lowke e Gehlen (2017) afirmaram que baixas concentrações (a/s=10) apresentam maiores resultados de potencial Zeta para suspensões cimentícias, assim como elevadas relações entre Ca/So₄ contribuem para aumentar os valores deste potencial.

Tanto os valores de pH (Fig. A.22 – b) como os de potencial Zeta obtidos nos experimentos são valores característicos para suspensões cimentícias (LOWKE e GEHLEN, 2017).

Segundo Plank e Hirsch (2007) os potenciais Zeta para algumas fases precipitadas durante a hidratação são: + 2,84 mV para o monosulfoaluminato,

+ 4,15 mV para a etringita e - 4,40 mV para a portlandita. Os autores apresentam ainda o potencial Zeta para a gipsita de - 0,06 mV, o qual está dentro da faixa dos resultados obtidos para a gipsita pura, Fig. 22 (c).

O potencial Zeta, apresentou elevada variabilidade entre as repetições para cada amostra, e ainda ocorrendo a sobreposições entre composições distintas. A média dos resultados estão apresentados na Figura 22 (c). A pesar da variabilidade foi possível verificar algumas tendências, por exemplo:

1) Nas composições alita_B e C₂S_B, quando adicionado a gipsita, para o período de 2h, o potencial Zeta apresentou ligeiro amentou. Isto pode ter ocorrido devido à introdução do sulfato que promove a relação Ca/SO₄, e consequentemente, aumento os valores de potencial Zeta.

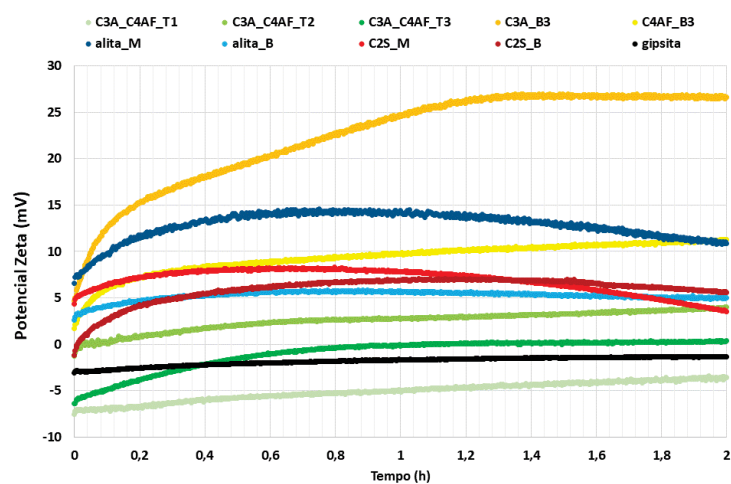
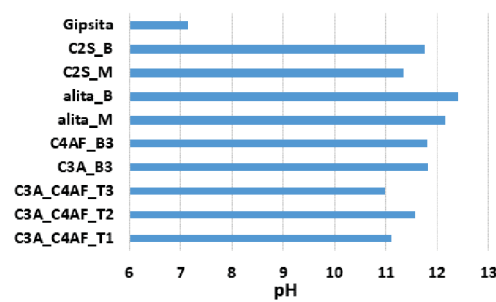
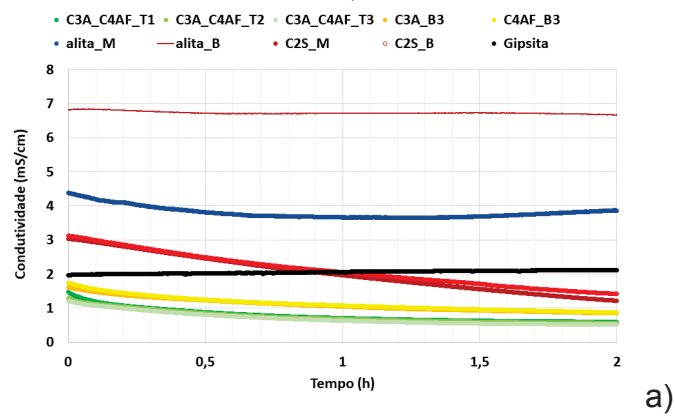
2) Outro fator que pode ser ressaltado é o potencial Zeta em função do tempo, cujas amostras de alita e C₂S apresentaram perfis similares, com um acréscimo inicial até atingir um pico de máximo e, posteriormente, um decréscimo nos valores. Desta forma, é possível considerar que o elevado teor de CaO, remanescente do processo de síntese, proporcionou a formação da portlandita de menor potencial Zeta, que, por sua vez, influenciou no decréscimo dos valores a medida em que aumentou a quantidade deste hidrato;

3) A inclinação entre a curva do potencial Zeta da alita_M foi maior em relação a da alita_B, isso pode estar relacionado a maior dissolução do CaO na ausência gipsita, e, por conseguinte maior formação da portlandita nas 3 primeiras horas;

4) As amostras ricas em C₃A apresentam um aumento inicial do Potencial Zeta e após 1h 15 min o valor permanecem constantes;

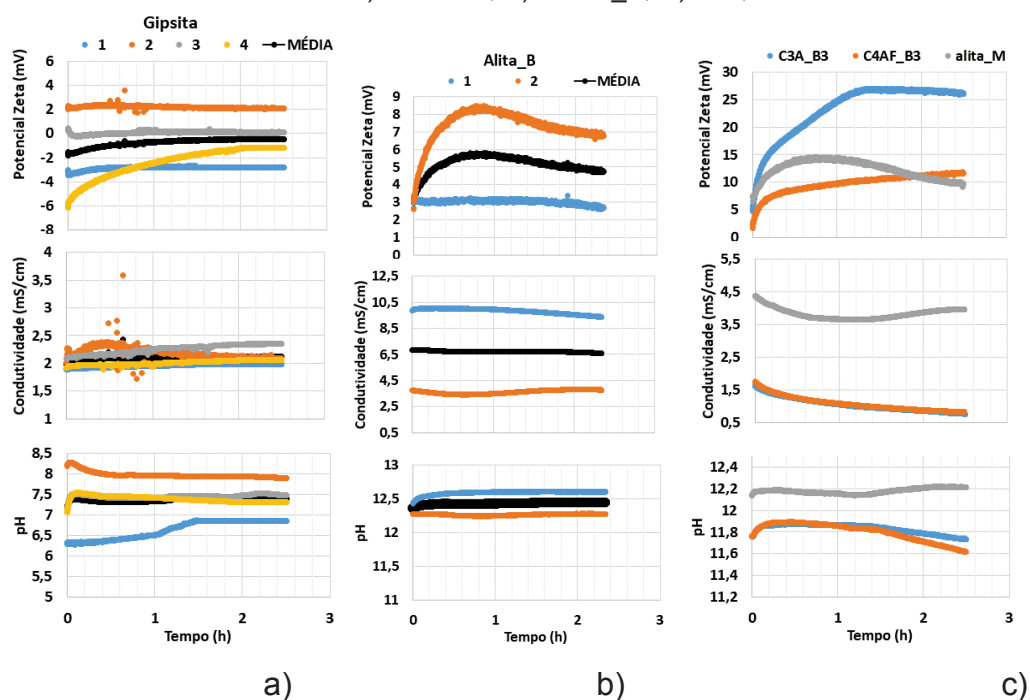
5) As amostras ricas em C₄AF também apresentaram um perfil característico, sendo o acréscimo no potencial Zeta muito pequeno e linear.

FIGURA A.22 – RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE (A), pH (B) E POTENCIAL ZETA (C) PARA AS AMOSTRAS MONOFÁSICAS, BIFÁSICAS E TRIFÁSICAS.



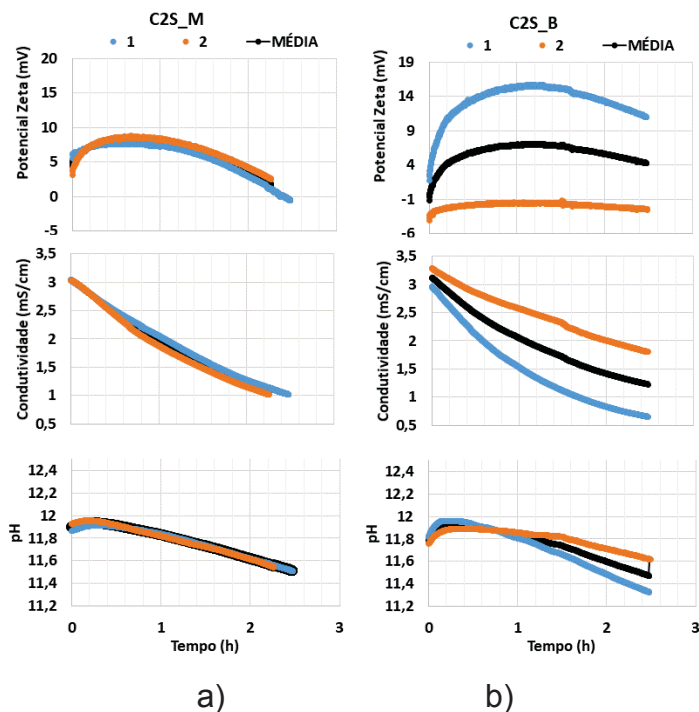
FONTE: O autor (2019).

FIGURA A.23 – REPETIÇÕES RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE, pH E POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS: A) GIPISTA; B) ALITA_B; C) C₃A, C₄AF E ALITA.



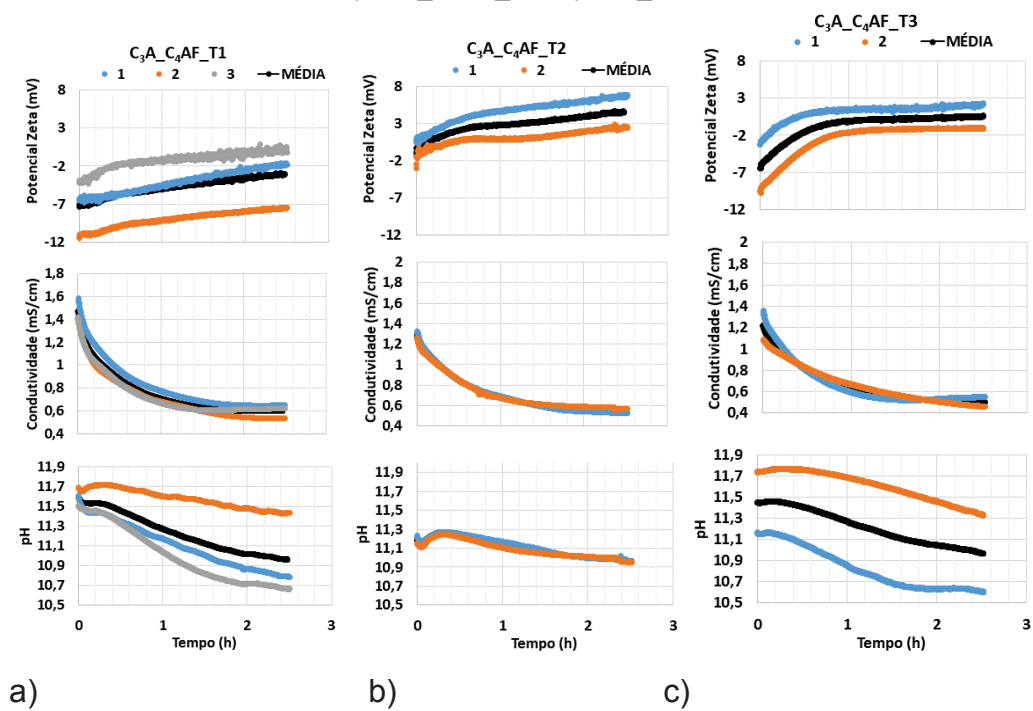
FONTE: O autor (2019).

FIGURA A.23 – REPETIÇÕES RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE, pH E POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS: A) C₂S_M; B) C₂S_B.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA A.23 – REPETIÇÕES RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE, pH E POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS: A) C₃A_C₄AF_T1; B) C₃A_C₄AF_T2; C) C₃A_C₄AF_T3.



FONTE: O autor (2019).

**APÊNDICE 7 - PARÂMETROS REOLÓGICOS – MÉDIA, DESVIO
PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO**

TABELA A.3 – PARÂMETROS REOLÓGICOS – MÉDIA, DESVIO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES MONOFÁSICAS, BIFÁSICAS E TRIFÁSICAS.

Amostras	TEMPO (min)	Modelo Matimático de Bingham					Resistência ao Fluxo									
		Tensão de escoamento		Viscosidade Plástica (Pa.s)			Rfph (Pa/s)		Rfc (Pa/s)		Rfe (Pa/s)					
		Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio				
Alita_M	8	1,49	0,06	3,77	0,03	0,00	0,79	577,90	8,40	1,45	506,80	10,20	2,01	71,10	18,60	26,16
Alita_M	40	2,98	0,26	8,69	0,04	0,01	15,23	1059,85	88,15	8,32	936,70	113,30	12,10	123,15	25,15	20,42
Alita_M	90	4,21	0,04	0,94	0,05	0,00	4,92	1628,50	89,50	5,50	1262,50	2,50	0,20	366,00	92,00	25,14
Alita_B	8	6,03	0,46	7,70	0,04	0,00	9,07	1700,50	176,50	10,38	1342,00	104,00	7,75	358,50	72,50	20,22
Alita_B	40	10,20	0,55	5,43	0,10	0,01	6,84	4486,00	615,00	13,71	2685,50	155,50	5,79	1800,50	459,50	25,52
Alita_B	90	11,47	2,75	23,94	0,13	0,02	18,63	6863,00	1400,00	20,40	3119,00	671,00	21,51	3744,00	729,00	19,47
C25_B	8	7,19	0,67	9,35	0,03	0,00	7,24	1864,00	6,00	0,32	1346,50	17,50	1,30	517,50	11,50	2,22
C25_B	40	9,31	0,01	0,10	0,05	0,00	5,43	2704,50	88,50	3,27	1876,50	58,50	3,12	828,00	30,00	3,62
C25_B	90	10,55	0,52	4,93	0,05	0,00	2,37	3175,00	8,00	0,25	2195,00	93,00	4,24	980,00	85,00	8,67
C3A	8	166,05	7,95	4,79	0,24	0,01	3,46	35835,00	1985,00	5,54	27550,00	1260,00	4,57	8331,00	679,00	8,15
C3A	40	250,30	14,90	5,95	0,40	0,02	5,36	56065,00	4785,00	8,53	41885,00	2465,00	5,89	14180,00	2320,00	16,36
C4AF	8	68,46	3,96	5,78	0,53	0,01	1,99	63525,00	1125,00	1,77	16160,00	720,00	4,46	47365,00	405,00	0,86
C3A_C4AF_T1	8	113,47	5,44	4,79	0,72	0,04	5,79	151900,00	14200,00	9,35	25025,00	1235,00	4,94	126850,00	15450,00	12,18
C3A_C4AF_T2	8	39,97	0,18	0,45	0,08	0,00	3,20	7329,50	251,50	3,43	6838,50	57,50	0,84	491,40	194,20	39,52
C3A_C4AF_T2	40	80,78	3,30	4,09	0,16	0,00	1,72	14545,00	345,00	2,37	13890,00	520,00	3,74	655,00	175,00	26,72
C3A_C4AF_T2	90	137,80	6,30	4,57	0,51	0,03	5,77	37555,00	1605,00	4,27	26395,00	615,00	2,33	11160,00	2220,00	19,89
C3A_C4AF_T3	8	31,66	0,19	0,60	0,06	0,01	10,54	5592,50	179,50	3,21	5389,00	96,00	1,78	203,50	83,50	41,03
C3A_C4AF_T3	40	50,45	4,15	8,22	0,08	0,01	16,55	8472,00	773,00	9,12	8302,50	784,50	9,45	169,50	11,50	6,78
C3A_C4AF_T3	90	143,75	27,75	19,30	0,26	0,01	3,09	26210,00	4130,00	15,76	25090,00	3590,00	14,30	1120,00	540,00	48,21

FONTE: O Autor (2019).

TABELA A.4 – PARÂMETROS REOLÓGICOS – MÉDIA, DESVIO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES POLIFÁSICAS.

Amostras	Tempo (min)	Modelo de Bingham						Resistência ao fluxo											
		Tensão de escoamnto τ_{0_ace} (Pa)			Tensão de escoamento τ_0 _desac (Pa)			Viscosidade Plástica (Pa.s)			Rfph (kPa/s)			Rfc (kPa/s)			Rfe (kPa/s)		
		Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	coef. var.	Média	Desvio	coef. var.
Cínquer_P1	10	101,73	16,57	16,29	42,29	1,29	3,05	0,20	0,02	10,80	100,48	2,53	2,51	85,64	4,42	5,16	14,84	1,90	12,77
Cínquer_P2		95,93	2,23	2,32	39,69	2,09	5,27	0,19	0,00	0,78	101,50	1,40	1,38	81,21	3,28	4,04	20,29	1,88	9,27
Cínquer_P3		60,21	8,95	14,87	29,98	0,18	0,60	0,14	0,01	5,19	75,19	6,04	8,03	60,56	1,06	1,75	14,63	4,98	34,02
Cínquer_P4		109,00	8,00	7,34	30,92	2,30	7,43	0,16	0,03	20,81	86,73	11,16	12,87	58,25	13,51	23,19	28,49	2,35	8,23
Cínquer_P1	90	107,65	14,86	13,80	59,84	1,90	3,17	0,23	0,01	2,77	134,45	4,65	3,46	116,00	3,60	3,10	18,45	1,05	5,69
Cínquer_P2		148,70	3,30	2,22	56,27	4,60	8,17	0,29	0,03	8,90	148,60	10,20	6,86	116,60	9,80	8,40	32,00	0,40	1,25
Cínquer_P3		83,44	2,99	3,58	41,49	1,21	2,92	0,21	0,01	2,83	111,27	12,73	11,44	85,39	2,45	2,86	25,89	10,29	39,73
Cínquer_P4		221,90	36,60	16,49	40,52	2,00	4,94	0,23	0,03	11,80	128,00	19,40	15,16	85,92	0,02	0,02	42,08	19,38	46,06
Cínquer_P1	150	385,20	45,60	11,84	112,41	15,00	13,34	0,45	0,04	9,23	306,00	39,00	12,75	219,10	27,10	12,37	86,90	11,90	13,69
Cínquer_P2		203,80	4,90	2,40	70,28	7,05	10,03	0,33	0,04	11,38	192,90	12,10	6,27	142,80	14,80	10,36	50,10	2,70	5,39
Cínquer_P3		186,24	13,64	7,32	71,56	11,76	16,43	0,35	0,07	20,33	210,25	50,75	24,14	146,30	25,50	17,43	63,95	25,25	39,48
Cínquer_P4		296,25	47,15	15,92	54,78	7,59	13,86	0,34	0,06	17,55	190,60	44,20	23,19	120,40	18,10	15,03	70,20	26,10	37,18